

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2009

Jiří Ron

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Studijní program 2341 B - Strojírenství

Materiály a technologie

Materiálové inženýrství

**Koroze nerezového přípravku při pájení
hliníkových výměníků**

**Corrosion of stainless steel fixture within
heat exchangers brazing**

Jiří Ron

KMT – B – 146

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Vladimír Nosek, *TU v Liberci*

Konzultant bakalářské práce: Ing. Filip Valenta, *DENSO Manufacturing Czech, s.r.o.*

Rozsah práce a příloh:

Počet stran: 47

Počet tabulek: 4

Počet obrázků: 35

Počet příloh: 1

Datum: červen 2009

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

ORIGINÁLNÍ ZADÁNÍ

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Katedra materiálu

ANOTACE

Studijní program: 2341 B – Strojírenství
Studijní obor: Materiály a technologie
Student: Jiří Ron
Téma práce: Koroze nerezového přípravku při pájení hliníkových výměníků
Corrosion of stainless steel fixture within aluminum heat exchangers brazing
Číslo BP: KMT – B – 146
Vedoucí BP: Ing. Vladimír Nosek, TU v Liberci
Konzultant BP: Ing. Filip Valenta, DENSO Manufacturing Czech, s.r.o.

Abstrakt

Cílem práce je navrhnout hypotézy příčin koroze nerezového přípravku při pájení hliníkových tepelných výměníků v ochranné dusíkové atmosféře. Podkladem hypotéz jsou provozní experimenty a dostupné analýzy.

Klíčová slova: pájení hliníku, nerezová ocel, koroze při zvýšených teplotách

Abstract:

The aim of the work is to suggest hypotheses of causes of stainless steel fixture corrosion within aluminum heat exchangers brazing in protective nitrogen atmosphere. The basis to the hypotheses is provided by operational experiments and available analyses.

Keywords: aluminum brazing, stainless steel, corrosion at elevated temperatures

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum: květen 2009

Podpis

Poděkování:

Mé poděkování směřuje především vedoucímu práce Ing. Vladimíru Noskovi za poskytnutí cenných, pro mne nedostupných informací a literatury, za rady z oblasti materiálů a chemie, vycházející z celoživotní praxe a především za množství času, které mi věnoval. Další poděkování patří konzultantovi Ing. Filipovi Valentovi, za časté poskytování informací o provozu a ochotný přístup. Nemalé poděkování patří také členům Katedry materiálů za podporu a přátelské chování.

Obsah

Obsah	6
1. Úvod.....	8
2. TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1. Tvrdé pájení	9
2.1.1. Pájení v peci s ochrannou atmosférou	9
2.1.2. Tavidlo	10
2.2. Korozivzdorné oceli	12
2.2.1. Austenitické korozivzdorné oceli	13
2.2.1.1 Chování austenitických ocelí za vyšších teplot.....	13
2.3 Koroze	15
2.3.1 Elektrochemická koroze	15
2.3.2 Chemická koroze	15
2.3.3 Druhy korozního napadení.....	16
2.3.5 Oxidace	18
2.4 Charakterizace korozního problému	20
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
3.1 Optická mikroskopie	24
3.2. SEM a mikroanalýza.....	27
3.3. GD-OES analýza	28
3.4. Chemická analýza korozních zplodin.....	32
3.5. Provozní experimenty	32
4. Diskuze výsledků.....	41
5. Závěr	45
6. Použitá literatura	46

Seznam zkratek a symbolů

t_{RB}	- Teplota rosného bodu
G	- Gibbsova energie
H	- Volná entalpie
S	- Entropie
T	- Termodynamická teplota
(g)	- plynná fáze
(s)	- tuhá fáze
DC	- DENSO CORPORATION, Ltd.
DMCZ	- DENSO MANUFACTURING CZECH s.r.o.
GD-OES	- Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, optická emisní spektroskopie
MKK	- Mezikrystalická koroze
NF	- Nocelok Flux, tavidlo
SEM	- Scanning Electron Microscope, Rastrovací elektronová mikroskopie
TT	- Topné těleso, výrobek
OM n	- vzorek pro optickou mikroskopii
GD n	- vzorek pro GD-OES analýzu
NB n	- vzorek pro provozní experiment, bez použití tavidla
NB n T	- vzorek pro provozní experiment, s použitím tavidla
NBF n	- Nocelok Brazing Furnace, pájecí pec
n	- celé reálné kladné číslo, značící pořadí vzorků

1. Úvod

Tématem práce je zjištění příčin koroze přípravku z nerezové oceli při pájení součástí tepelných výměníků v peci s ochrannou dusíkovou atmosférou. Koroze je nežádoucí z důvodu rozměrové nepřesnosti, která vzrůstá s úbytkem materiálu přípravku, v místě styku s výrobkem, v důsledku koroze. Dalším důvodem je znehodnocení vzhledu výrobku, což vede k vynaložení dalších prostředků na odstranění nečistot. Korozní problém byl řešen ve firmě DENSO MANUFACTURING CZECH s.r.o. (dále jen DMCZ), z toho důvodu bude o firmě krátce zmíněno.

Mateřská společnost DENSO CORPORATION, Ltd. (DC) vznikla 16. 12. 1949 v Japonsku odtržením od firmy Toyota Motor Co., Ltd. DC je hlavním dodavatelem pokročilých automobilových technologií, systémů a komponentů [1]. K 31. 3. 2008 patřilo pod firmu 186 dceřiných společností (Japonsko 67, Amerika 38, Evropa 33, Asie-Oceánie 48), které působí v 32 zemích a zaměstnávají přibližně 119.000 zaměstnanců [2]. Firma se zabývá pěti skupinami odbytových produktů - řídicí systémy pro pohony, elektrické systémy, elektronické systémy, termální systémy a informační a bezpečnostní systémy [3].

DMCZ byla založena 12. 7. 2001. Jako místo nejlépe naplňující strategická kritéria pro umístění budoucího výrobního závodu se ukázala liberecká Průmyslová zóna Jih. DMCZ v Liberci je jedinou dceřinou společností v ČR. Programem DMCZ je výroba automobilových klimatizací a jejích součástí (klimatizační jednotky, topná tělesa, kondenzátory, chladiče a výparníky), jenž zaměstnává přibližně 1800 zaměstnanců (2007). Hlavními zákazníky DMCZ jsou firmy VW, AUDI, Škoda Auto, Lamborghini, Suzuki, TPCA, Ned Car, BMW, Mercedes – Benz [4].

Cílem práce je předložit hypotézy příčin koroze přípravku s pomocí dostupných analýz (optickou mikroskopií, elektronovou mikroskopií, chemickou analýzou a mikroanalýzou) a provozních experimentů. Dalším výstupem práce je návrh opatření ke snížení koroze, nebo její eliminaci. Práce může také sloužit jako podklad pro hlubší studium dané problematiky.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Tvrdé pájení

Tvrdé pájení je proces, při kterém se spojují kovy (stejně nebo odlišné) použitím tepla a spojovacího materiálu - pájky s teplotou tání vyšší než 450 °C a nižší, než je teplota tání spojovaných kovů [5]. Základem pájení je difuze, tj. vzájemné vnikání rozpuštěné pájky do základního kovu a základního kovu do pájky. Pájky pro tvrdé pájení se dělí na mosazné, stříbrné a hliníkové. Mosazné pájky se používají pro pájení ocelí, niklu a slitin mědi. Stříbrné pájky (legovány Cu, Zn, Ni a Mn) jsou určeny pro spoje slitin mědi, korozivzdorných ocelí, popř. titanu a jeho slitin. Pro pájení hliníku a jeho slitin se používají slitiny Al-Si [13]. Název těchto slitin je siluminy. Běžně používané pájky obsahují 5 – 13 % Si. Nejvyšší rozpustnost křemíku v hliníku nastává při 12,6 hm. % Si, přičemž teplota eutektického bodu je 577 °C. Podle obsahu Si se slitiny dále dělí na podeutektické (pod 13 % Si), eutektické a nadeutektické.

Jako zdroj tepla při tvrdém pájení je nejčastěji používán kyslíkoacetylenový plamen, elektrický odpor a oblouk, vysokofrekvenční indukční elektrický proud, plamenné a elektrické pece s ochrannou atmosférou.

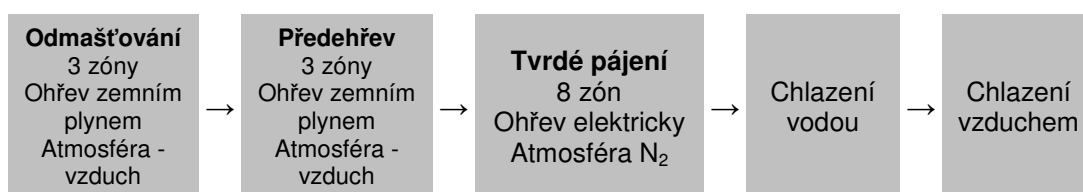
2.1.1. Pájení v peci s ochrannou atmosférou

Tato technologie je široce používána především v automobilovém průmyslu při pájení hliníkových součástí tepelných výměníků. Technologie byla vyvinuta firmou Alcan pod obchodním názvem Nocolok®. Jedná se o nekorozivní proces tvrdého pájení s použitím tavidla Nocolok® Flux.

Korozní problém se vyskytuje při pájení topného tělesa (TT), z toho důvodu se bude popis dějů během pájení vztahovat k němu. Proces začíná ustavením částí TT a pájky (ve formě kroužků) do přípravku z nerezové oceli. Před vstupem do pájecí pece jsou části TT posypány tavidlem, aby se předešlo znehodnocení povrchu oxidací. Oblasti, které by neměly přijít do styku s tavidlem, jsou zakryty plechovým krytem. Tavidlo je ve formě prášku a nanáší se elektrostaticky a gravitačně. Po nanesení tavidla na jádro TT se dostává přípravek po pásovém dopravníku do pece.

Na obr. 2.1 jsou znázorněny hlavní oblasti pece, včetně počtu zón. V odmašťovacích zónách se teplem vzniklým spalováním zemního plynu (250 °C) spálí

nečistoty na povrchu. Následuje vstup do předehřívacích zón. Zde je teplota atmosféry dvakrát vyšší (okolo 450 °C), než je teplota přípravku s TT. Z toho důvodu dochází k rychlému přestupu tepla na součásti TT a přípravek. Po prohřátí se přípravek dostává do pájecích zón. V pájecích zónách je udržována dusíková atmosféra o vysoké čistotě na teplotě kolem 600 °C. K vývinu tepla dochází elektrickým odporem. Dochází k dalšímu přestupu tepla. Teplota pájky překročí teplotu tavení (577 °C), pájka vyplní prostor mezi spojovanými součástmi TT a následně se TT posouvá do chladicí komory, kde ztuhne. Rychlé odebrání tepla je docíleno vodou. Samotný proces pájení je dokončen. Následně je přípravek s TT chlazen vzduchem, aby bylo možné TT vyjmout z přípravku.



Obr. 2.1. Blokové schéma pájecí pece s kontrolovanou atmosférou

Pájecích pecí existuje více typů, jsou však velmi podobné, nijak zásadně se neliší. Nejčastější odlišnosti jsou v počtu zón, typu ohřevu a v chladicím mediu. Blokové schéma se týká pece, ve které se objevil pozorovaný problém.

2.1.2. Tavidlo

Při pájení jsou nejčastějším problémem oxidy na povrchu kovu. K rozpuštění vrstvy oxidů se používá tavidel. Tavidla rozpouští existující vrstvu oxidů (v případě hliníku - oxid hlinitý Al_2O_3) a předcházejí jejich dalšímu utváření během pájení. K pájení slitin hliníku jsou vhodné komplexní fluorohlinitan, jelikož nejsou korozivní a hygroskopické. Osvědčila se tavidla na bázi draselných solí. Používané směsi fluorohlinitanů draselných jsou $\text{KAlF}_4 + \text{K}_3\text{AlF}_6$ nebo $\text{KAlF}_4 + \text{K}_2\text{AlF}_5$, přičemž K_2AlF_5 může být ve tvaru hydrátu ($\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [19]. K rozpouštění oxidů tavidlem dochází podle rovnice



Při pájení tepelných výměníků se používá nejčastěji tavidla Nocolok® Flux (NF). NF bylo vynalezeno v roce 1960 a nyní je registrovanou obchodní značkou firmy Solvay Fluor. NF je bílý prášek bez zápachu, rozpustný ve vodě (4,5 g/l). Velikost částic tavidla leží v rozsahu od 2 do 50 µm.

Tavidlo lze hrubě popsat jako mix $\text{KAlF}_4 + \text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Hlavní charakteristikou je nízký bod tání 565 °C, při molárním poměru $\text{AlF}_3 : \text{KF} = 44,5 : 55,5$ [6] [18].

2.1.3. Ochranná atmosféra

Při pájení hliníku se teplota pece udržuje v rozmezí teplot 580 - 620 °C, podle typu slitiny. Pecí proudí ochranná dusíková atmosféra. Molekuly dusíku se získávají například generátorem atmosféry s molekulárním filtrem. Atmosféra je kontrolována velmi přísně a lze dosáhnout čistoty dusíku až 99.999 %. Hlavními parametry atmosféry jsou teplota rosného bodu (t_{RB}), která se udržuje pod -40 °C a obsah kyslíku, menší než 100 ppm (parts per milion). t_{RB} určuje množství vodní páry, jenž je přítomna v plynové směsi. Je velmi důležité udržovat tyto hodnoty co nejnižší [6].

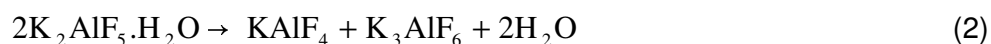
O_2 je nežádoucí, protože může tvořit Al_2O_3 reakcí s povrchem spojovaných součástí a složkami tavidla v pevném stavu. Množství kyslíku v atmosféře, v podobě O_2 nebo H_2O , musí být udržováno na co nejnižším stupni, aby se dosáhlo minimální spotřeby tavidla oxidací kyslíku s hliníkovou složkou. Se spotřebou tavidla také klesá kvalita spoje.

Molekuly vody vytvářejí reakcí se složkami tavidla oxid hlinitý Al_2O_3 a páry HF. Vodní pára může být v peci přítomna z několika důvodů:

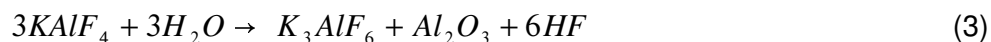
- únikem vody z chladících trubek
- vtažením vlhkého vzduchu do pece s přípravkem
- v tavidle ve formě hydrátu ($\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Současná hypotéza říká, že pokud je t_{RB} atmosféry udržována pod -40 °C a přesto dojde k jejímu zvýšení, je primární příčinou uvolňování molekulárně vázané H_2O v tavidle během procesu pájení [18].

Během ohřevu se z hydrátu začnou oddělovat chemicky vázané molekuly vody kolem teploty 80 °C. Uvolňování pokračuje dále až do teploty 350 °C. V rozmezí teplot od 400 do 530 °C se děje reakce podle rovnice



Po této fázi, se vzrůstající teplotou od 500 - 605 °C, produkty z reakce vzájemně reagují s molekulami vody přítomnými v atmosféře a tvoří HF a Al₂O₃ podle rovnice



2. 2. Korozivzdorné oceli

Korozivzdorné oceli jsou chromové slitiny se železem obsahující 12-30 % Cr, až 30 % Ni nebo do 24 % Mn při jistém množství slitinových prvků - Mo, Si, Cu, Ti, Nb, N atp., v množství jen několika málo procent. Cr zajišťuje pasivitu těchto slitin a je proto rozhodujícím prvkem pro dosažení odolnosti ocelí a slitin k celkové korozi. Korozivzdorné oceli jsou v některých prostředích náchylné k místním druhům koroze, jako je koroze bodová, mezikrystalová, šterbinová nebo korozní praskání. Ty však mohou být eliminovány vhodným výběrem oceli nebo slitiny pro dané podmínky a jejím správným zpracováním. Korozivzdorné ocele se rozdělují podle chemického složení na chromové, chromniklové a chrommanganové, které mohou obsahovat ještě další již zmiňované slitinové prvky. Podle struktury se dělí na martenzitické (kalitelné), feritické a austenitické s některými přechodovými skupinami [14]. To je dáno obsahem feritotvorných a austenitotvorných prvků.

Feritotvorné prvky

Prvky, které zvětšují oblast existence feritu. Jejich hlavním představitelem je Cr, dále sem patří Mo, Si, Ti, Al, Nb, Be, V a W. V diagramu Fe-Cr zaniká oblast austenitu při obsahu ~13 % Cr [7]. V Fe-C-Cr diagramu se austenitické pole postupně zmenšuje a při 20 % Cr nevznikne za žádných podmínek čistě austenitická struktura. Obdobný vliv má 1 % titanu, 12 % wolframu, 8,2 % molybdenu nebo 4,5% vanadu. Pro přibližné posouzení vlivu přísadových prvků na rovnovážné stavy komplexních slitinových ocelí, pro které nestačí ternární rovnovážné diagramy, se někdy používá ekvivalentů [14]. Pro feritotvorné prvky se používá nejčastěji ekvivalent Cr:

$$Cr_e = Cr + 5Mo + 1,92W + 8,35V + 16,7Ti + 4,5Nb + 2,8Ta + 7,35Si + 12,5Al$$

Austenitotvorné prvky

Austenitotvorné prvky jsou prvky rozšiřující a otevírající oblast austenitu. Hlavním představitelem je Ni, dalšími prvky jsou C, N a dále Mn a Cu, tvořící při určitých koncentracích se železem intermediální sloučeniny a otevírající oblast austenitu jen omezeně [14]. Pro austenitotvorné prvky se používá nejčastěji ekvivalent Ni:

$$Ni_e = Ni + Mn + 13C + 5,3N$$

2.2.1. Austenitické korozivzdorné oceli

Austenitická struktura vzniká při dostatečném obsahu austenitotvorných prvků. Základním typem je Cr-Ni austenitická ocel s 18% Cr a 10% Ni. K docílení požadované korozní odolnosti a mechanických vlastností, se přidávají další legující prvky. Pro zachování austenitické struktury však musí být působení austenitotvorných a feritotvorných prvků vyvážené. Austenitické korozivzdorné oceli nepodléhají fázovým přeměnám a jsou nemagnetické. Výchozím stavem pro použití austenitických ocelí je po rozpouštěcím žíhání (při teplotách nad 1000 °C) s následným rychlým ochlazením na normální teplotu. Austenitické korozivzdorné oceli jsou velmi dobře svařitelné a značně houževnaté i při nízkých teplotách [8].

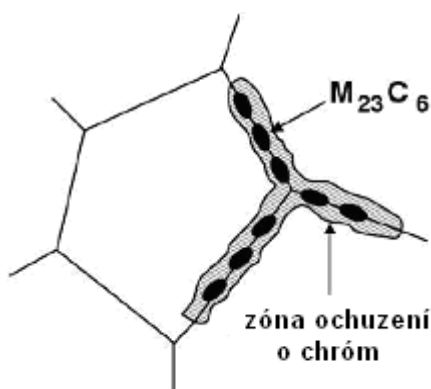
2.2.1.1 Chování austenitických ocelí za vyšších teplot

Jsou-li austenitické oceli žíhány v teplotním intervalu 500 - 800 °C jsou velmi náchylné k mezikrystalové korozi (MKK) vlivem zcitlivění. Příčinou zcitlivění je ochuzení hranic austenitických zrn o Cr na nižší úroveň, než odpovídá požadavkům na korozní odolnost oceli (pod 12 % Cr) (obr. 2.2a, b), a to následkem precipitace karbidu $M_{23}C_6$ (M = obecný atom kovu) [16]. Atomy kovu tvořící karbidy zahrnují Cr, Fe, Mo a Mn, podle složení oceli.

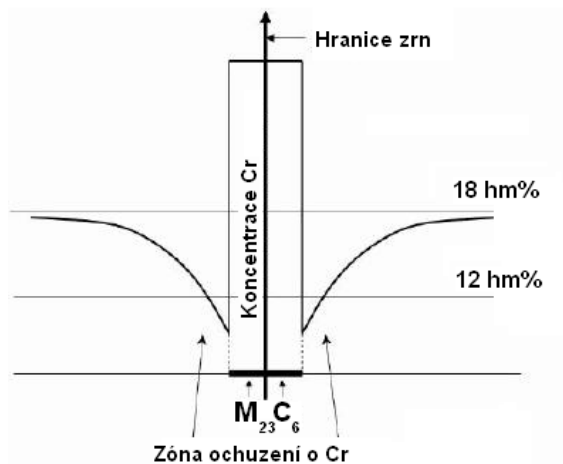
Náchylnost k mezikrystalové korozi lze potlačit:

- a) Přísadou prvků s podstatně větší slučivostí s C než má Cr (Ti, Nb, Ta), které váží C v oceli na příslušné karbidy. To se nazývá stabilizace oceli.
- b) Snížením obsahu C pod 0,03%, kdy je množství karbidů Cr vznikajících v krátkém čase zanedbatelné. Toto řešení dává lepší výsledky, avšak výroba oceli s nízkým obsahem C je náročná [13]. Zcitlivění lze zpětně odstranit žíháním při teplotě kolem 1050 °C s následným rychlým ochlazením.

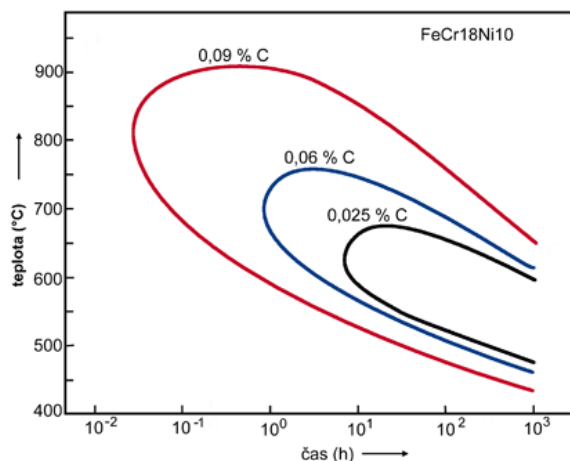
Kritická oblast tepelného zpracování (zcitlivění) je vymezena tzv. C-křivkou v diagramu o souřadnicích T (teplota izotermního žíhání) - $\log t$ (doba izotermního žíhání). Odolnost materiálu vyjadřuje poloha C-křivky v diagramu - je-li doba do zcitlivění při kritické teplotě řádově v sekundách či minutách, materiál je zcela nevhodný; úpravou jeho složení lze tuto dobu prodlužovat na více než stovky hodin. Na polohu C-křivky má vliv hlavně obsah uhlíku - čím ho je v oceli méně, tím je křivka více posunuta doprava a materiál je vůči mezikrystalové korozi odolnější (obr. 2.4) [10].



Obr. 2.2a. Tvorba karbidů na hranicích zrn



Obr. 2.2b Profil obsahu Cr [9]



Obr. 2.4. C-křivky vymezující podmínky tepelného zpracování pro zcitlivění korozivzdorné oceli FeCr18Ni10 s různým obsahem uhlíku (ke zcitlivění dochází za podmínek uvnitř C-křivek) [10].

2.3 Koroze

Koroze je samovolné rozrušování materiálu vlivem *chemické* nebo *elektrochemické* reakce s okolním prostředím. Nejčastějším prostředím bývá atmosféra, voda a půda. Ve výrobních závodech bývá prostředí s vysokou agresivitou – kyseliny, zásady, soli, plyny za vyšších teplot a tlaků apod. Rozrušování materiálu se může projevovat rozdílně, např. změnou vzhledu, úbytkem materiálu, poklesem mechanických vlastností (pevnost, tažnost...) apod.

2.3.1 Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze vzniká při vzájemném působení kovů s elektrolytem. Během elektrochemické koroze probíhají minimálně dvě na sobě závislé reakce – anodová a katodová. Anodová reakce odpovídá oxidaci kovu, tedy korozi. Při anodové reakci přecházejí z anody do elektrolytu ionty kovu, kdežto v kovu zůstávají elektrony. To způsobuje vznik vzájemně přitažlivých sil – polarizaci. Aby mohl děj pokračovat, je potřeba zrušit přitažlivé síly odstraněním elektronů na katodě – depolarizace. Katodová reakce spotřebovává elektrony vybitím iontů vodíku nebo redukcí kyslíku rozpuštěného v elektrolytu.

Pasivita

Korozní odolnost korozivzdorných ocelí a některých slitin spočívá především ve schopnosti se pasivovat. Z teorií pasivity je nejuznávanější *teorie oxidových filmů*, podle které je kov nebo slitina pokryta v pasivním stavu tenkým neviditelným povlakem oxidu, tvořícím se reakcí s okolním prostředím [14].

2.3.2 Chemická koroze

Chemická koroze probíhá nejčastěji v plynném prostředí za vyšších teplot a elektricky nevodivém prostředí. Zvláštností chemické koroze je, že se korozní produkty tvoří přímo v místech, kde k reakci došlo. Nejvýznamnějším plynným prostředím je kyslík, který je obsažen ve vzduchu a reakcí s povrchem materiálu tvoří oxidy.

2.3.3 Druhy korozního napadení

Korozní napadení má různé formy, které jsou závislé na materiálu (druh, struktura, vlastnosti, čistota...), na korozním prostředí a na podmínkách, kterým je materiál v korozním prostředí vystaven (teplota, tlak, čas). Hlavní typy napadení jsou:

a) *korozí rovnoměrná* – projevuje se stejným úbytkem materiálu po celém povrchu. Tento typ koroze je nejrozšířenější.

b) *korozí nerovnoměrná* – projevuje se napadením určité části povrchu, nebo uvnitř kovu. Nejčastějšími typy nerovnoměrné koroze jsou:

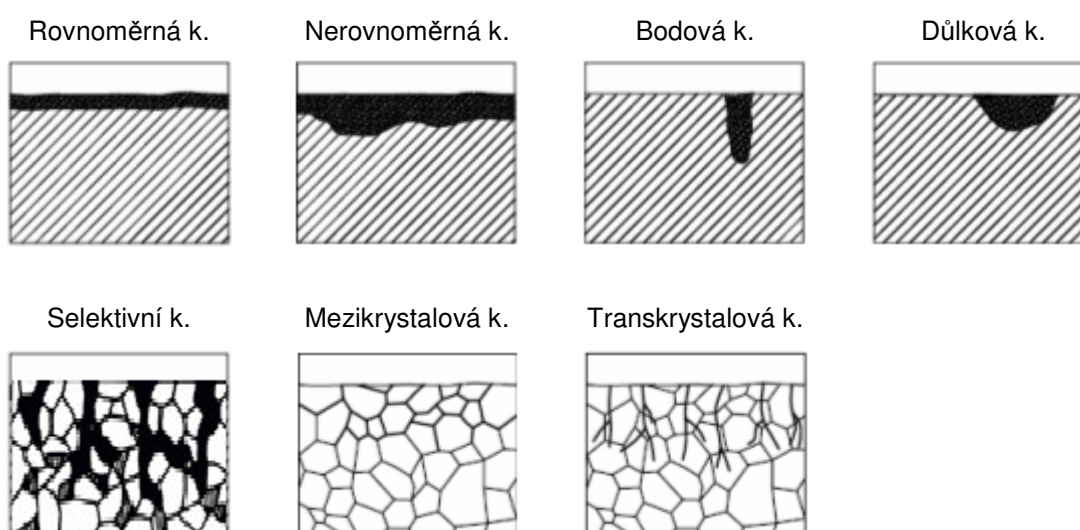
Bodová - vzniká místním poškozením pasivní vrstvy, je charakteristická pro snadno pasivovatelné kovy, jako jsou Fe, Cr, Al, Ni a korozivzdorné oceli.

Důlková - vzniká podobně jako bodová koroze, je pro ni charakteristický malý poměr hloubky k šířce důlku.

Selektivní – při této korozi jsou napadeny jednotlivé složky slitiny, zatímco jiné složky jsou odolné. Příkladem je napadení dvoufázových feriticko-austenitických korozivzdorných ocelí, kdy je přednostně rozpouštěna austenitická fáze, zatímco feritická je odolnější.

Mezikrystalová – objevuje se při podstatně odlišném složení hranic zrn oproti objemu zrna. Projevuje se jako síť trhlin probíhajících po hranicích zrn od povrchu materiálu. Více podrobností v kapitole 2.2.1.1.

Transkrystalová – trhliny probíhají od povrchu materiálu napříč zrny. Sklon se objevuje často u korozivzdorných ocelí Cr-Ni a Cr-Mn v prostředí obsahujícím ionty Cl^- , zejména při vyšších teplotách. Způsobuje značné ztráty mechanických vlastností.



Obr. 2.5. Základní typy korozních napadení

2.3.4 Chemická termodynamika

Většina kovů je nestálá a samovolně přechází do oxidovaného stavu s různou možností míry přechodu. Přechod je charakterizován snížením Gibbsovy energie soustavy ΔG . Změnu volné entalpie je možné definovat jako rozdíl chemických potenciálů konečných a výchozích látek. Hodnota volné entalpie představuje veškerou energii, kterou 1 mol sloučeniny přijme nebo odevzdá do okolí při svém vzniku z prvků za konstantní teploty a tlaku. Gibbsova energie je dána vztahem

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

kde T je termodynamická teplota, ΔH a ΔS jsou změny entalpie a entropie. Bude-li hodnota Gibbsovy energie záporná $\Delta G < 0$, bude reakce probíhat zleva doprava, bude-li hodnota kladná $\Delta G > 0$, bude reakce probíhat zprava doleva a bude-li hodnota nulová $\Delta G = 0$, ustaví se rovnováha a dojde k ustálenému stavu.

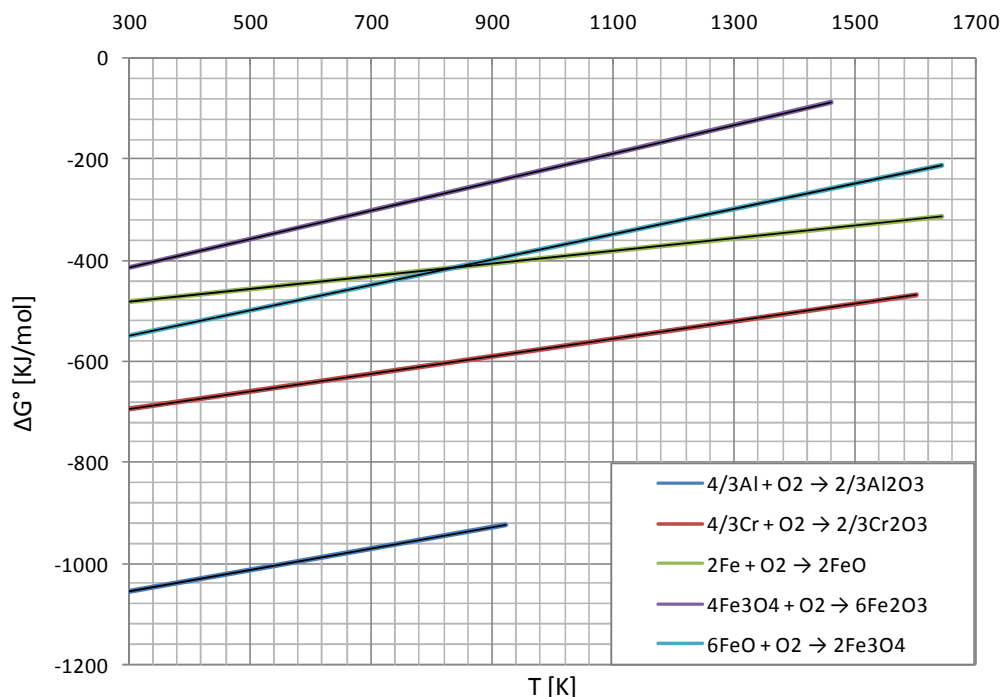
Hodnoty entalpie a entropie reaktantů (látek vstupujících do reakce) a produktů (látek vystupujících z reakce) při teplotě vyšší, než je teplota standardní, tj 298 K se počítají ze vztahů (5) a (6).

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (5)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (6)$$

ΔH_{298}^0 a ΔS_{298}^0 jsou hodnoty volné entalpie a entropie ve standardním stavu - tabelovány pro teplotu 298 K [15].

Lze s výhodou použít tzv. Ellinghamovy diagramy. Křivky v diagramech vyjadřují závislost standardní reakční Gibbsovy energie na teplotě (obr. 2.6). Diagram informuje o možnosti průběhu korozní reakce za dané teploty.



Obr. 2.6. Ellinghamův diagram pro vybrané reakce.

2.3.5 Oxidace

Během oxidace na povrchu kovu nevzniká většinou pouze jeden oxid. Např. na železe mohou vzniknout 3 oxidy – FeO (wüstit), Fe₃O₄ (magnetit) a Fe₂O₃ (hematit). Oxid, který je nejchudší na kyslík - FeO se tvoří na povrchu kovu, zatímco Fe₂O₃ - nejbohatší na kyslík, na vnější straně oxidické vrstvy. Při oxidaci dochází k difuzi iontů kovu k povrchu vrstvy a současně k difuzi kyslíku vrstvou korozních produktů k povrchu kovu [17]. Schéma oxidické vrstvy je na obr. 2.7.

	Směr difuze Fe →		Směr difuze O ₂ ←	
Fe	FeO wüstit	Fe ₃ O ₄ magnetit	Fe ₂ O ₃ hematit	O ₂
	85 – 90 %	Zbytek %	2 %	

Obr. 2.7. Schéma oxidické vrstvy při teplotách nad 570 °C.

Pod teplotou 570 °C se skládá oxidická vrstva z Fe₃O₄, na němž narůstá tenká oxidická vrstva Fe₂O₃, na rozhraní s kovem může být tenká vrstva FeO. Nad 570 °C tvoří hlavní podíl vrstvy FeO, na které jsou tenké vrstvy Fe₃O₄ a Fe₂O₃. Řídícím dějem

je narůstání vrstvy FeO, v níž difundují ionty železa. Rychlost oxidace je určována rychlostí difuze železa a kyslíku. Se zvyšující teplotou se urychluje difuze a tím i rychlost koroze [15].

Vliv Cr a Ni na oxidaci

Rychlost oxidace železa je také podstatně ovlivňována přísadou Cr, který ovlivňuje oxidaci již při nízkých teplotách. Při dostatečném obsahu Cr je ochranná vrstva složena převážně z Cr₂O₃ a spinelu (při nižších teplotách), při nižším obsahu se blíží vrstvám na nelegované oceli.

Množství Cr, kterým lze dostatečně snížit korozi oceli, je závislé na teplotě. Při teplotách pod 500 °C není rozdíl v korozní odolnosti středně legovaných, nízko legovaných a nelegovaných Cr ocelí příliš výrazný. Při teplotě 600 °C jsou dostatečně odolné oceli s obsahem Cr nad 12%. Oxidační odolnost ocelí lze také zvýšit tzv. inchromováním - difuzním obohacováním povrchu chromem.

Ochrannou schopnost oxidické vrstvy na Cr-Ni ocelích zaručuje směsný spinel a Cr₂O₃. Spinely obsahující Ni, Fe a Cr mají horší ochranné vlastnosti, než Cr₂O₃, neboť obsahují pravděpodobně více vakancí. Např. ocel Cr18Ni8 je použitelná při teplotách do 870 °C [15].

Vliv O₂ a H₂O na oxidaci

Nachází-li se ocel Cr18Ni10 při zvýšených teplotách v prostředí obsahující pouze O₂ (bez vodních par), dochází k tvorbě ochranné oxidické vrstvy α-(Cr,Fe)₂O₃ bohaté na Cr [11]. V prostředí obsahující směs O₂ a H₂O par se mění ochranná vrstva na neochrannou podle následujících tří kroků:

1. Kontinuální ztráta Cr z ochranné oxidické vrstvy α-(Cr,Fe)₂O₃ vypařováním podle rovnice (7).



2. Postupná transformace α-(Cr,Fe)₂O₃ do α-Fe₂O₃.
3. Ztráta ochranných vlastností vrstvy.

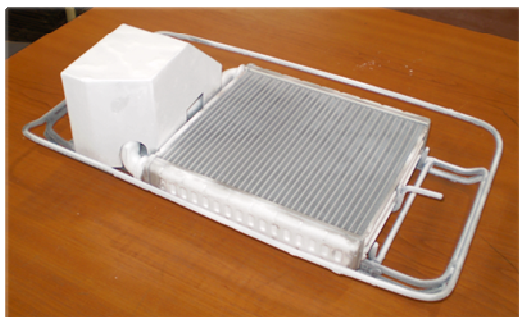
Při nízkém stupni vypařování difunduje Cr dostatečně rychle z oceli k povrchu, aby vytvořil další ochrannou vrstvu. Se vzrůstajícím úbytkem Cr, dodávka Cr z oceli není schopna udržet dostačující koncentraci na tvorbu ochranné vrstvy. Když dojde k ochuzení $\alpha\text{-(Cr,Fe)}_2\text{O}_3$ vrstvy o Cr, vrstva bohatá na Cr nemůže být obnovena. Začne se tvořit neochranná vrstva $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a stupeň oxidace začne prudce stoupat.

Schopnost oceli dodávat oxidické vrstvě Cr záleží na koncentraci Cr a stupni difuze. Stupeň difuze je vyšší na hranicích zrn ve srovnání s objemem zrn, z toho důvodu je difuze rychlejší u ocelí s jemnými zrny. Další vliv na vypařování Cr má rychlost proudění atmosféry. Se vzrůstající rychlostí proudění atmosféry vzrůstá i rychlost vypařování Cr [12].

2.4 Charakterizace korozního problému

Firma DMCZ se zabývá výrobou tepelných výměníků od roku 2003, k pájení používá celkem 5 NB (Nocolok brazing) pecí, které jsou jednou za půl roku podrobeny generální inspekci. Problém s korozí se vyskytl po inspekci na přelomu roku 2008/2009. Do té doby se koroze nevyskytovala.

Koroze se objevila pouze na jednom typu nerezového přípravku, ve kterém se pájí topná tělesa. Během nanášení tavidla na jádro topného tělesa je zakryta ochranným krytem část přípravku a topného tělesa, kde dojde k vytvoření spoje (obr 2.8.a, b). Po nanesení tavidla se ochranný kryt sejme. Přestože je část přípravku při nanášení tavidla zakryta, již po týdnu se na povrchu vrstva tavidla objeví. Důvodem je, že se roztavené tavidlo nanese na povrch vlivem proudící atmosféry. Koroze se vyskytuje na té části přípravku, která byla zakryta ochranným krytem. Zajímavostí je, že je napadena pouze horní část přípravku, přičemž dolní část byla také zakryta (obr. 2.9).



Obr. 2.8a.
Přípravek s ochranným krytem proti tavidlu



Obr. 2.8b.
Přípravek po sejmutí krytu



Obr. 2.9. Detail oblasti zasažené povrchovou korozi

Koroze se objevuje po jednom až dvou týdnech v provozu. Při silném korozním zasažení je zapotřebí mechanického odstranění korozních zplodin. Koroze je nežádoucí z mnoha důvodů:

- a) Znehodnocení vzhledu výrobku.
- b) S úbytkem materiálu dochází k rozměrovým nepřesnostem, které mohou časem vzrůstat.
- c) Z dlouhodobého hlediska hrozí rozpad přípravku v důsledku úbytku materiálu.

Dostupné parametry

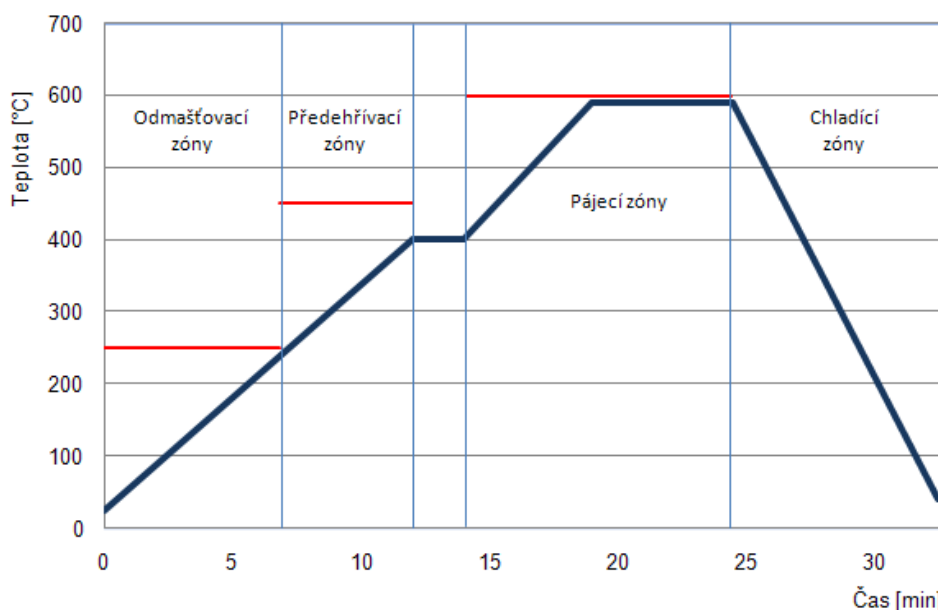
Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.1.1., v NB peci jsou 3 odmašťovací zóny, 3 předeřívací zóny, 8 pájecích zón a 2 chladicí zóny. Přibližné teploty atmosféry v daných zónách jsou:

Odmašťovací zóny - 250 °C, vyhříváno spalováním plynu, atmosféra - vzduch

Předeřívací zóny - 450 °C, vyhříváno spalováním plynu, atmosféra - vzduch

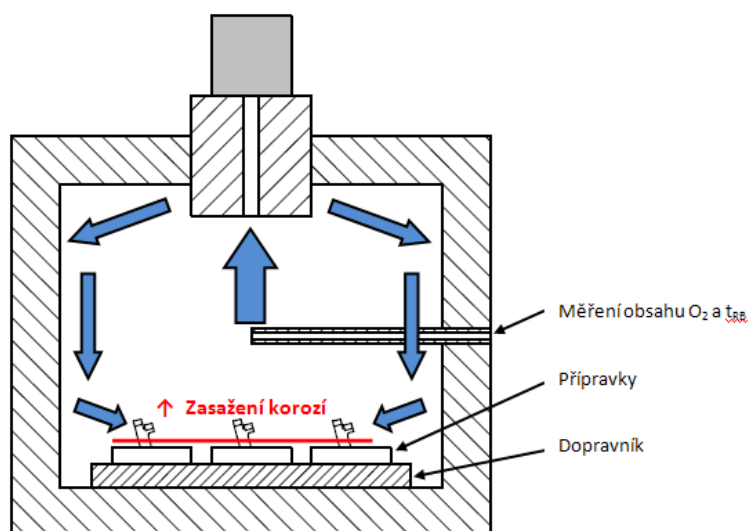
Pájecí zóny - 600 °C, vyhříváno elektrickým odporem, atmosféra - N_2 , t_{RB} je kontrolována během provozu v 5ti pájecích zónách a pohybuje se v rozmezí -42 °C až -35 °C. Koncentrace kyslíku je 10 – 15 ppm. Vzorek atmosféry ke kontrole parametrů je odebírán ve středu pece, před odvodem, jak je znázorněno na obr. 2.11.

Obr. 2.10 ukazuje průběh teploty topného tělesa. Teploty jsou přibližné a průběhy zlinearizované z důvodu utajení „know-how“ firmy.



Obr. 2.10. Průběh teploty topného tělesa (modrá přímka.) a atmosféry (červená přímka.).

V předehřívacích a pájecích zónách proudí atmosféra rychlostí 10 až 15 m/s (obr. 2.11) kvůli rychlému přestupu tepla na topné těleso a odvodu nežádoucích zplodin vzniklých spalováním nečistot a reakcí se složkami tavidla. Proudění probíhá v rovinách kolmých na pohyb dopravníku s přípravky. Jisté nepatrné proudění je také ve směru pohybu dopravníku, to je způsobeno přetlakem ve všech pájecích zónách. Přetlak je nutný, aby nedošlo ke vtažení vlhkého vzduchu ze sousedních předehřívacích či chladících zón.



Obr. 2.11. Schéma proudění atmosféry v peci

Materiál přípravků - Korozi-vzdorná austenitická ocel 17 240 s chemickým složením:
max. 0,07 % C, 17,0 - 19,5 % Cr a 8,0 - 10,5 % Ni.

Materiál pájky - Slitina AlSi12.

Tavidlo - Nocolok Flux Drystatic. Složení je stejné jako u Nocolok Flux (kap. 2.1.2), jediný rozdíl je ve velikosti částecek - od 3,5 do 25 μm .

Materiál vyložení pece je z nerezové oceli, jejíž přesné složení není možné sdělit. Během každé inspekce je z vyložení odstraněna několikamilimetrová vrstva korozních zplodin, která vznikne během půl roku provozu. Ztráta materiálu není nijak kompenzována (výměna vyložení, přeplátování), dochází tedy ke ztenčování stěny pece.

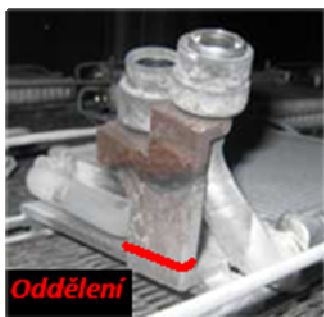
Při inspekci byly kontrolovány odmašťovací, předehřívací a pájecí zóny, pomocná zařízení jako např. sušička tavidla apod., kontrolovány nebyly. Po inspekci se nezměnil žádný z kontrolovaných parametrů - teplota atmosféry, rychlost proudění atmosféry, tlak atmosféry, teplota rosného bodu, obsah O_2 a velikost částecek a vlhkost tavidla.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

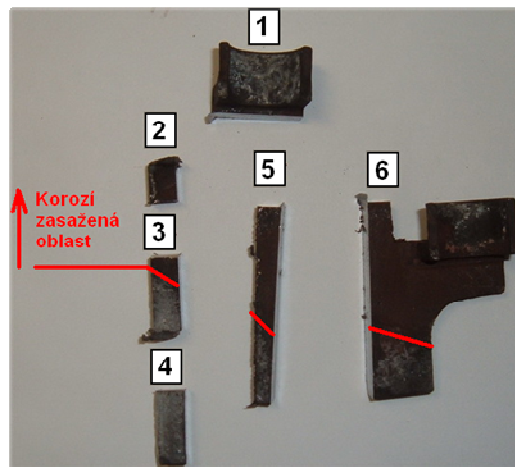
3.1 Optická mikroskopie

Rozbor přípravku

Od základní konstrukce přípravku byla kotoučovou pilou oddělena ta část, která nebyla v přímém kontaktu s tavidlem a objevila se na ní koroze (obr. 3.1). Oddělená část přípravku obsahuje 3 oblasti - oblast zasaženou korozí, oblast přechodovou a oblast bez koroze. Dále byly provedeny řezy podle obr. 3.2. Řezání probíhalo za intenzivního chlazení, aby nedošlo k tepelnému ovlivnění vzorků. Nejprve byla oddělena část č. 1, která by bránila podélnému řezu. Poté byly provedeny 2 podélné řezy, které obsahovaly všechny 3 zmiňované oblasti. Jeden podélný pruh byl rozřezán na vzorky OM2, OM3 a OM4, přičemž vzorek OM2 byl korozí zasažen, OM3 obsahoval přechodovou oblast a OM4 byl bez koroze. Zbylé části přípravku byly uchovány pro případ další potřeby.



Obr. 3.1. Místo oddělení přípravku



Obr. 3.2. Řezy podle oblastí

Vzorkům byly sraženy hrany, poté byly vzorky zalisovány do fenolické pryskyřice. Povrch vzorků byl broušen brusnými papíry zrnitostí 80, 220, 400, 800, 1200, 2000, 2500 a vyleštěn diamantovou pastou zrnitosti D2. Nakonec byla vyvolána struktura. Bylo použito leptadlo určené pro austenitické ocele - nasycený roztok FeCl_3 v HCl s malým množstvím HNO_3 [20]. Činnosti probíhaly v přípravně vzorků Katedry materiálů.

Použitá zařízení

Kotoučová pila:	Buehler Delta® AbrasiMet® Abrasive Chop Cutter		
Lis:	Buehler SimpliMet 1000		
Brusky:	Hrubé broušení:	MTH	
	Jemné broušení:	Buehler Alpha	
	Velmi jemné br.:	Buehler MetaServ® 3000	
Leštička:	MTH		

Výsledky pozorování

Pozorování vzorků optickou mikroskopií o povrchové korozi mnoho neprozradilo. Pouze bylo možné pozorovat MKK na všech vzorcích. Vzorky OM2 (obr. 3.3a) a OM3 (obr. 3.3b) byly napadeny MKK nerovnoměrně, koroze zasahovala do hloubky 1 - 2 zrn. Na vzorku OM4 (obr. 3.3c) se ukázalo, že napadení MKK je rovnoměrnější než u vzorků OM2 a OM3 a korozní zasažení je hlubší, kolem 4 - 5 zrn. V tab. 1 jsou zaneseny naměřené hodnoty hloubky MKK pozorovaných vzorků. Měření probíhalo při zvětšení 250x, jeden dílek na stupnici byl roven 4 μm .

Číslo vzorku	OM2		OM3			OM4	
Počet dílků zasažení [1]	4	7,5	6	9	8	15	14
Hloubka zasažení [μm]	16	30	24	36	32	60	56

Tab. 1. Hloubka MKK pozorovaných vzorků

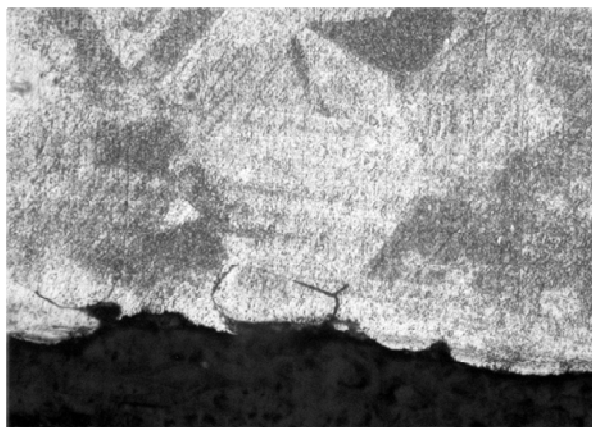
Střední hodnota korozního zasažení

$$x_{stř} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} x_i = \frac{1}{7} \cdot (16 + 30 + 24 + 36 + 32 + 60 + 56) = \underline{\underline{36,29 \mu\text{m}}}$$

Střední směrodatná odchylka

$$\overline{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{stř} - x_i)^2} = \sqrt{\frac{1}{6} [(36,29 - 16)^2 + \dots + (36,29 - 56)^2]} = \underline{\underline{12,41}}$$

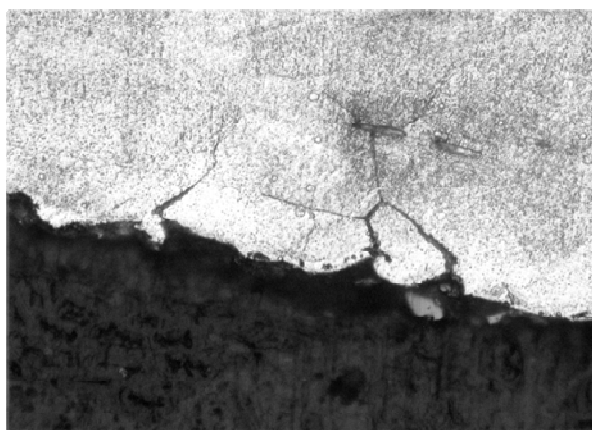
Vypočtená hloubka MKK je $36,3 \pm 12,4 \mu\text{m}$.



$FeCl_3 + HCl + HNO_3$

500x

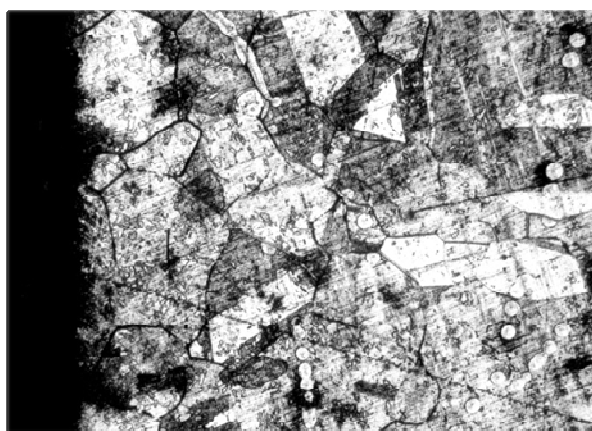
Obr. 3.3a. MKK, vzorek OM2.



$FeCl_3 + HCl + HNO_3$

500x

Obr. 3.3b. MKK, vzorek OM3.



$FeCl_3 + HCl + HNO_3$

300x

Obr. 3.3c. MKK, vzorek OM4.

3.2. SEM a mikroanalýza

Měření bylo provedeno ve ŠKODA AUTO a.s. - Mladá Boleslav na zařízení EDAX. K analýze byly použity vzorky připravené pro optickou mikroskopii. Nejvíce pozornosti bylo věnováno vzorku OM2, jelikož byl celý zasažen korozí. Vzorek byl pozorován v rovině řezu, kolmé na zkorodovaný povrch. Cílem analýzy bylo zjistit, zda dochází k ochuzení povrchu přípravku o Cr.

Měření I.

Nejdříve byla měřena koncentrace Cr, Ni a Fe ve středu materiálu (šířka přípravku je v místě koroze 6 mm), tedy 3 mm od povrchu, poté přímo pod zkorodovaným povrchem. Rozdíl Cr ve středu vzorku a na okraji byl minimální.

Místo měření	Cr [hm %]	Fe [hm %]	Ni [hm %]
Střed	19,29	72,89	7,82
Okraj	19,13	73,45	7,43

Měření II.

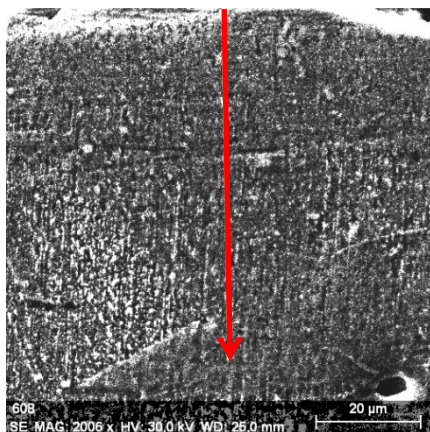
Měření začalo ve vzdálenosti 15 μm od povrchu a po 5ti μm se k němu přibližovalo. Naměřené hodnoty Cr se od sebe lišily minimálně, stejně jako v předchozím měření. Bod 1 je nejvzdálenější místo od povrchu.

Místo měření	C [hm %]	Cr [hm %]	Fe [hm %]	Ni [hm %]
Bod 1	0,77	18,98	72,59	7,67
Bod 2	1,40	18,82	71,98	7,80
Bod 3	0,89	19,00	72,10	8,01
Bod 4	0,99	18,48	72,53	8,00

Pozn.: hm % udává obsah z analyzovaných prvků, tzn. např. v měření I. se jako 100 % hm uvažuje obsah Cr, Fe a Ni, ostatní prvky se zanedbávají.

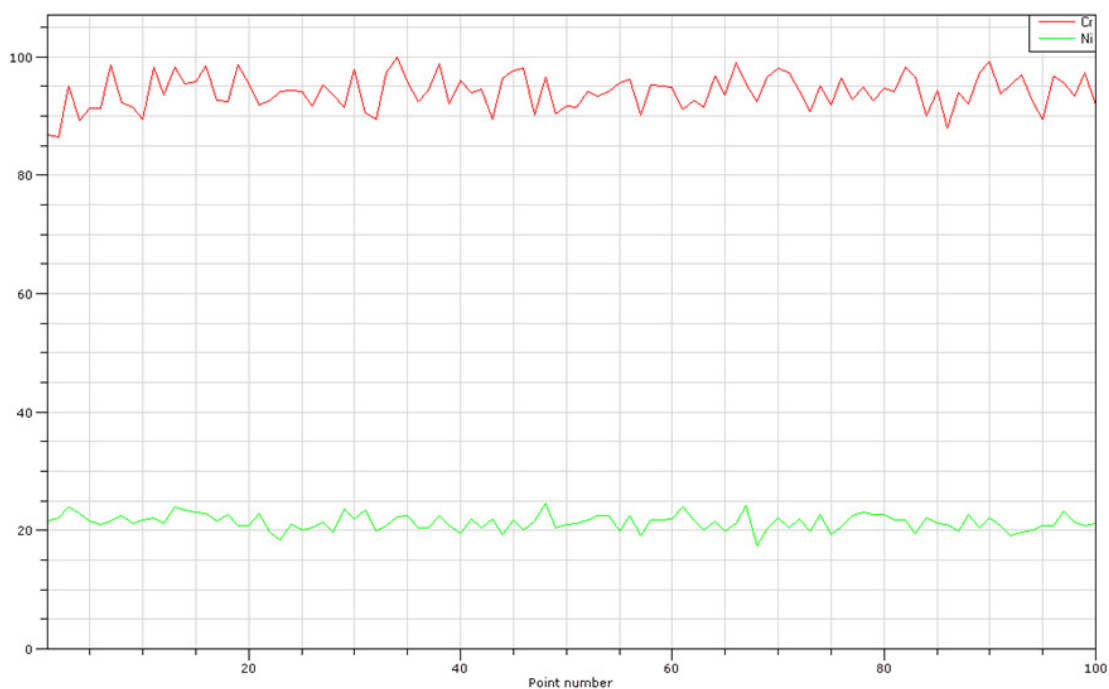
Měření III.

Výstupem tohoto měření je koncentrační profil Cr a Ni. Profil začíná pod zkorodovaným povrchem a pokračuje ke středu materiálu do hloubky cca 70 μm , jak je znázorněno na obr. 3.4. Z profilu (obr. 3.5) lze vyčíst, že nedošlo k ochuzení o Cr.



Obr. 3.4.

Směr měření koncentračního profilu Cr a Ni, horní část – povrch vzorku



Obr. 3.5 Koncentrační profil Cr a Ni, levá strana – povrch vzorku

3.3. GD-OES analýza

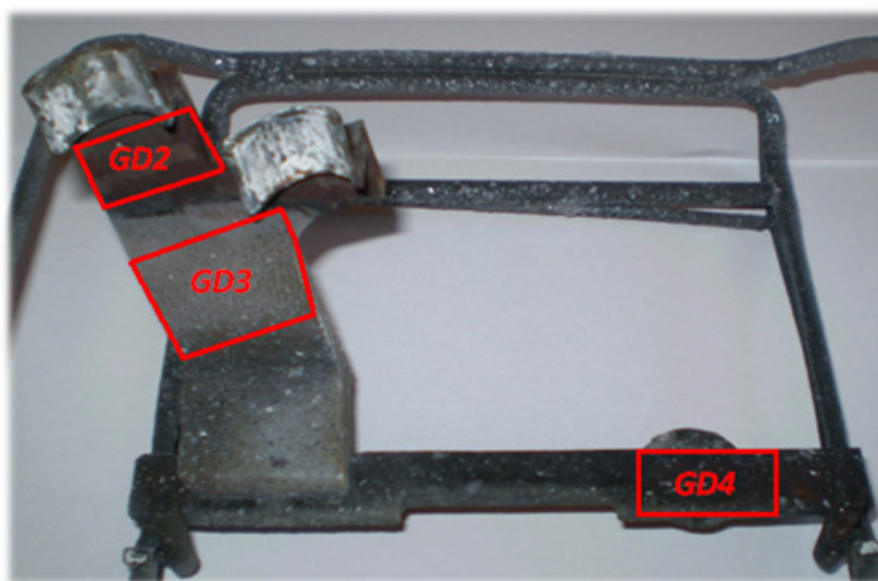
GD-OES je modifikace optické emisní spektroskopie. Analyzovaný vzorek je umístěn na prstenci katody tzv. Grimmovy lampy a je 0,1-0,2 mm vzdálen od čela anody, kterou tvoří měděná trubice. Prostor mezi katodou a anodou je kontinuálně

odčerpáván a napouštěn argonem. Přivedením napětí dojde k zažehnutí doutnavého el. výboje, který hoří v dutině anody. Napětí na elektrodách způsobí, že se elektrony pohybují s vysokou energií od povrchu vzorku k anodě. V prostoru katody se za přítomnosti argonu vlivem srážek jeho atomů s elektrony vytváří plazma s následnou ionizací. Kladné ionty argonu jsou elektrickým polem urychlovány směrem ke vzorku. Vlivem srážkového efektu dojde k odprášení (uvolnění) atomů z povrchu vzorku. Srážkový efekt vyvolá rychlou termalizaci atomů a transport do míst zóny doutnavého výboje, kde dojde k jejich excitaci, probíhá převážně difúzně.

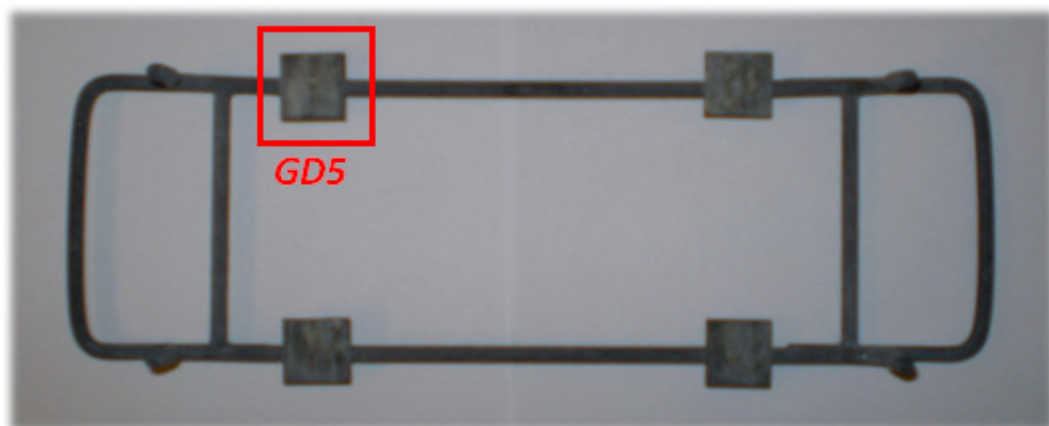
Excitací atomů se získá záření o vlnové délce typické pro daný prvek, které je po výstupu z lampy analyzováno optickým spektrometrem. Při postupném odprašování vzorku vystupují do výboje atomy z jednotlivých hloubkových vrstev, čímž je možné sledovat závislost koncentrace prvků na analyzované hloubce. Výsledkem měření je koncentrační profil v závislosti na hloubce odprášení [21].

Příprava vzorků

K analýze byly použity 3 přípravky. Dva přípravky byly z problematické pece NBF1 a třetí přípravek z pece NBF2, kde se korozní problém nevyskytoval. Jako první vzorek, značen GD1, byla použita destička „6“ (obr. 3.2), která zbyla z přípravku na optickou mikroskopii. Druhý přípravek byl použit na vzorky GD2 (oblast koroze), GD3 (bez koroze) a GD4 (základní část přípravku, zkorodovaná). Na obr. 3.6 je zobrazeno provedení řezů na přípravku. Jako vzorek GD5 byla použita destička z přípravku na obr. 3.7.



Obr. 3.6. Znáznorněné řezy na přípravku.

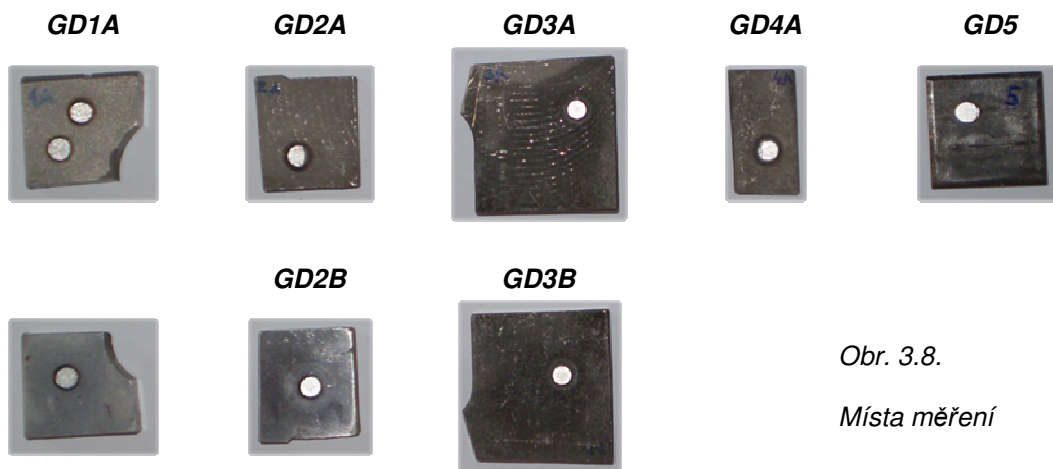


Obr. 3.7. Přípravek pro vzorek GD5

Ze vzorků byla odstraněna vrstva ztuhlého tavidla a korozních produktů, aby nebylo měření koncentračního profilu ovlivněno oxidy železa a chrómu a produkty tavidla. Druhým důvodem byla hloubka maximální měření – 0,1 – 0,2 mm.

Korozní produkty na vzorcích byly odstraněny ponořením do odmořovacího roztoku 38% HCl p.a. v destilované vodě v poměru 1:1, inhibovaného 3,5 g hexamethylentetraminu (urotropinu) na 1 litr roztoku. Vzorky měly po odmoření matný vzhled. Nadbytečné tavidlo bylo odstraněno mechanicky (poklepáním kladívkem), zbylá tenká vrstva byla odstraněna povařením v roztoku destilované vody s NaF po dobu dvou hodin.

Vzorky GD1, GD2 a GD3 byly měřeny oboustranně, přičemž vzorky GD1 a GD2 byly z jedné strany broušeny (cca do hloubky 0,2 mm), aby bylo možné pozorovat koncentraci prvků základního materiálu. Matná strana byla značena A a obroušená B. Na obr. 3.8 je značení jednotlivých vzorků s místy, kde bylo měření provedeno.



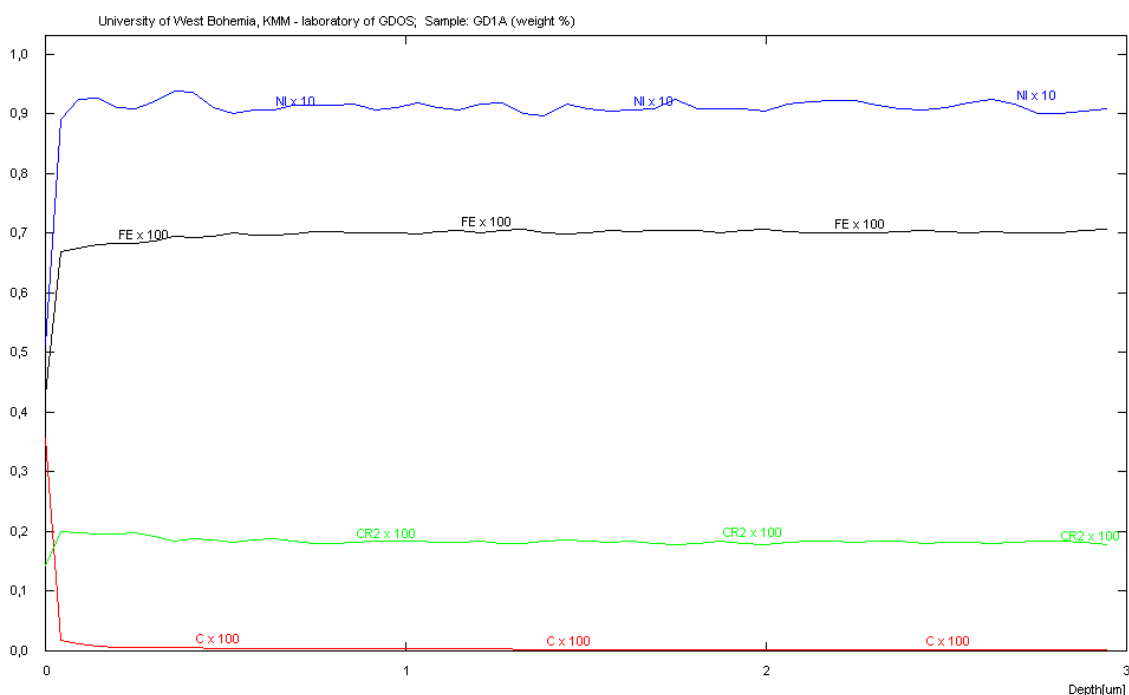
Obr. 3.8.

Místa měření

Výsledkem měření je průměrný koncentrační profil prvků v kruhu o průměru cca 4 mm. Povrch některých vzorků byl značně pórovitý, obsahoval N a O, což ovlivňovalo koncentraci ostatních prvků. Z toho důvodu bylo měření přepočítáno bez N a O. Uvedené výsledky jsou po přepočtu.

Pozornost je věnována především vzorkům, které byly napadeny korozí. Výsledky z nezkorodovaných vzorků nejsou přesné. Povrch byl pokryt tavidlem, které nebylo možné rozpustit, muselo být mechanicky odstraněno. To se nepodařilo dokonale a malé částičky tavidla zůstaly v nerovnostech povrchu. Přítomnost zbytků tavidla potvrzuje koncentrační profil - v některých místech je až 8 % Al, což značně ovlivňuje výsledky. Na zkorodovaných vzorcích se tavidlo nenacházelo, pouze se odmořily korozní zplodiny, proto jsou výsledky přesnější.

Profily zkorodovaných vzorků se výrazně neliší, proto je uváděn pouze jeden (obr. 3.9), zbylé jsou v příloze. Obsah Fe, Cr a Ni je konstantní (pokud se zanedbají fluktuace) do cca 30 nm od povrchu, poté hodnoty prudce klesnou. Pokles koncentrace hlavních prvků kompenzuje ostrý nárůst obsahu C. Prudký pokles je způsoben počáteční chybou měření. Ze začátku se ustavuje rovnováha měření (první 1-3 sekundy se děje regulace výboje) a regulace odprašování (v okamžiku začátku výboje se do výboje dostanou snáze lehce odprašitelné prvky). Do profilu je zahrnuta i koncentrace adhesivně usazených povrchových vrstev - oxidy, zbytky odmořovacího roztoku, povrchově vázané CO₂ atd. S ohledem na počáteční chybu měření se potvrdily výsledky SEM – *nedošlo k ochuzení povrchu o Cr*.



Obr. 3.9. Koncentrační profil vzorku GD1A

3.4. Chemická analýza korozních zplodin

Cílem chemické analýzy bylo zjistit koncentraci kovů (především Fe, Cr a Ni) v korozních zplodinách. K analýze bylo odebráno cca 5 g korozních zplodin z 5ti přípravků, aby byly výsledky přesnější. Níže uvedené výsledky jsou hodnoty z celkového objemu korozních zplodin. Dále bylo ve zplodinách zaznamenáno malé množství Cu, Co a Mo, to ale nebylo vyhodnoceno. Zbýlý objem zplodin nebylo možné určit. Jednalo se o tvrdé částice, které nebylo možné rozpustit. S největší pravděpodobností se jednalo o tvrdý Al_2O_3 , jenž vznikl reakcí kyslíku v atmosféře s hliníkovou složkou tavidla.

Fe celkové	18,5	% hm. ± 20 %
Cr celkové	4,3	% hm. ± 20 %
Ni	2,5	% hm. ± 20 %
Zn	0,75	% hm. ± 20 %

Dále byl zjišťován obsah dvojmocného a trojmocného železa. Obsah Fe^{2+} byl zjištěn titrační metodou a Fe^{3+} se zjistil jako rozdíl celkového Fe a Fe^{2+} .

Fe celkové	18,5	% hm. ± 20 %
Fe^{2+}	0,3	% hm. $\pm 24,2$ %
Fe^{3+}	18,2	% hm. ± 20 %

3.5. Provozní experimenty

Provozní experiment I.

Cílem tohoto experimentu je pozorovat závislost korozního úbytku na obsahu Cr ve vzorcích. K experimentu byly použity vzorky s odstupňovaným obsahem Cr, od uhlíkové oceli se zanedbatelným obsahem Cr, přes materiál pozorovaného přípravku, až po vysocelegovanou Cr-Ni ocel. Vzorky byly označeny NB (Nocolok brazing) + číslo, podle vzrůstajícího obsahu Cr (tab. 2). Jelikož pozorovaný přípravek koroduje v místě, které není ve styku s tavidlem, ale je k němu velmi blízko, budou se provádět současně dva testy - na vzorcích bez tavidla a na vzorcích v kontaktu s tavidlem. Vzorky bez tavidla byly značeny NB*n*, ke vzorkům s tavidlem bylo přidáno písmeno T -

NBnT ($n = 1, \dots, 7$). Všechny vzorky byly před experimentem zváženy na analytických vahách s přesností na 4 desetinná místa. Byl vypočten také povrch vzorků.

Poznámka 1 - značení NBn a NBnT udává chemické složení vzorků a jestli byly vzorky v kontaktu s tavidlem či ne. Nejedná se o konkrétní vzorky, ale typové značení. V dalších experimentech byly pokaždé použity nové vzorky.

Poznámka 2 - nebude-li uváděn název pece, jedná se o pec s korozním problémem, jenž bude značena NBF1 (Nocolok brazing furnace), další pec bude značena NBF2. Teplotní profil pecí je stejný, ale interval pece NBF1 je 32 minut a pece NBF2 20 minut.

Označení vzorku	Značení ČSN	Obsah C [%]	Obsah Cr [%]	Další legury [%]
NB1, NB1T	12 050	0,42 - 0,50	max. 0,25	Ni max. 0,3
NB2, NB2T	14 220	0,14 - 0,19	0,80 - 1,10	-
NB3, NB3T	17 113	max. 0,12	6,0 - 8,0	-
NB4, NB4T	17 022	0,17 - 0,25	12,0 - 14,0	-
NB5, NB5T	17 240	max. 0,07	17,0 - 19,5	Ni 8,0 - 10,5
NB6, NB6T	17 348	max. 0,08	16,5 - 18,5	Ni 10,5 - 13,5 Mo 2,0 - 2,5 stabilizováno Ti
NB7, NB7T	17 255	max. 0,10	24,0 - 26,0	Ni 19,0 - 22,0

Tab. 2. Chemické použitých vzorků

Obě sady vzorků byly umístěny do klece z korozivzdorné oceli. Každý vzorek byl umístěn v porcelánové žíhací misce s plochým dnem, bez výlevky, průměru 81 mm a výšky 20 mm. K dispozici byla pouze jedna klec, proto nebylo možné nanášet tavidlo na vzorky NBnT po každém průjezdu pecí. Aby se přiblížilo co nejvíce provozním podmínkám, byly vzorky svrchu posypány tavidlem o objemu 1 polévkové lžice (cca 20 ml). To zaručilo, že při průjezdu pájecími zónami tavidlo roztálo, malý objem stékal po stěnách vzorku a tím se nanoslo tavidlo na celý povrch. Tento děj probíhal od 4. do 75. průjezdu pecí, poté začaly misky praskat a korozi bylo možné pozorovat téměř na všech vzorcích. Z toho důvodu byl experiment ukončen.

První viditelný výsledek se ukázal již po prvním průjezdu pecí (obr. 3.10). Povrch misek zhnědl, jak se ale později ukázalo, nebylo to v důsledku koroze vzorků. Vzorky bez tavidla vypadaly stejně jako před průjezdem, bez viditelného projevu

koroze. Na vzorcích s tavidlem NB1T (obr. 3.11), NB2T, NB3T a NB4T se koroze projevila.



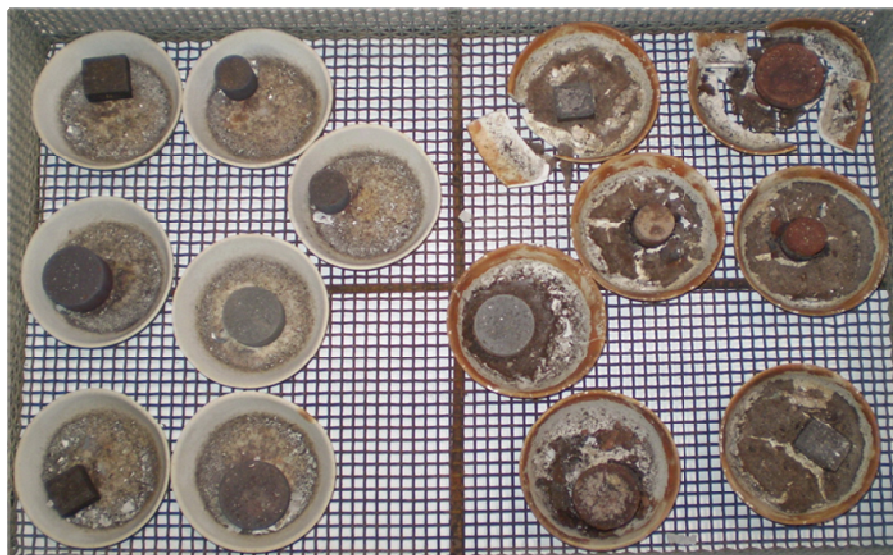
Obr. 3.10. Vzhled vzorků po prvním průjezdu pecí.



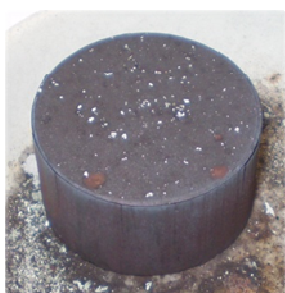
Obr. 3.11.

*Vzhled vzorku NB1T
po prvním průjezdu
pecí*

Dále bude pozornost věnována výsledkům ze 75. průjezdu pecí. Po odstavení vzorků z provozu se vzhled všech vzorků změnil (obr. 3.12). Vzorky bez kontaktu s tavidlem ztratily kovový lesk a byly pokryty tenkou vrstvou okují (cca 0,1 mm) černé barvy (obr. 3.13a). Na vzorcích NB1T, NB2T, NB3T a NB4T se vytvořila souvislá silná vrstva okují hnědé barvy (obr. 3.13b). Na vzorcích NB5T a NB6T se objevily hnědé skvrny, ale okuje se netvořily. Vzorek NB7T byl pokryt vrstvou ztuhlého tavidla, na němž se vytvořily hnědé šupinky (obr. 3.13c).



Obr. 3.12. Vzhled vzorků po 75ti průjezdech pecí



Obr. 3.13a.

*Vzhled vzorku NB3 po
75ti průjezdech pecí*



Obr. 3.13b

*Vzhled vzorku NB1T po
75ti průjezdech pecí*



Obr. 3.13c

*Vzhled vzorku NB7T po
75ti průjezdech pecí*

Na některých místech vzorků s tavidlem, převážně NB5T, NB6T a NB7T, se vytvořila tvrdá přilnavá vrstva fluorohlinitanů a oxidů hliníku, které mohly vzniknout reakcí hliníkové složky tavidla s kyslíkem přítomným v atmosféře. Vzorky byly vařeny v roztoku destilované vody s NaF po dobu dvou hodin. Vaření nepomohlo, z toho důvodu byly vrstvy odstraněny mechanicky tak, aby nebyly ovlivněny hmotnosti vzorků.

Korozní produkty na ostatních vzorcích byly odstraněny ponořením do mořícího roztoku 38% HCl p.a. v destilované vodě v poměru 1:1, inhibovaného 3,5 g hexametylentetraminu (urotropinu) na 1 litr roztoku. Poté byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou, osušeny a zváženy v gramech na analytických vahách s přesností na 5 desetinných míst. Výstupní hodnotou experimentu je korozní úbytek v mg.cm^{-2} (tab. 3a,b).

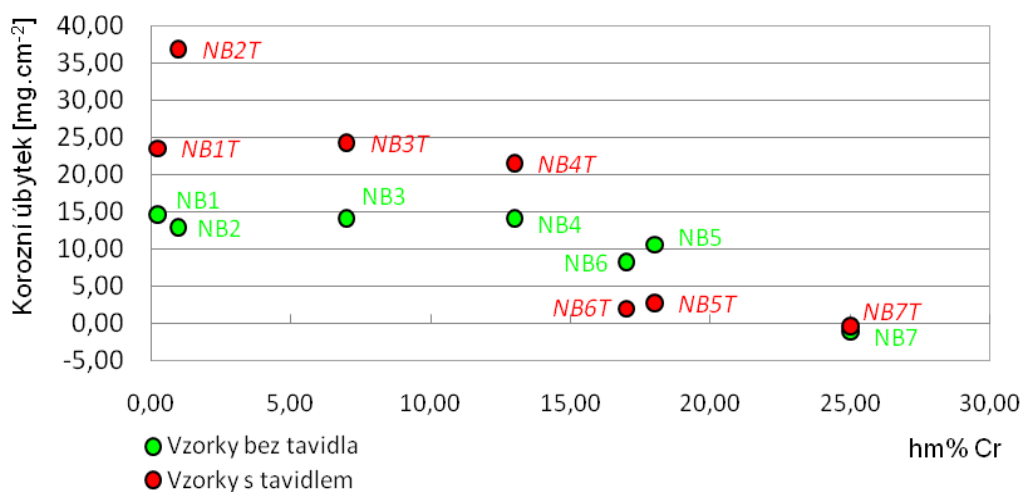
Vzorek	Povrch vzorku [cm ²]	Původní hmotnost [g]	Hmotnost po odmoření [g]	Úbytek hmotnosti [g]	Korozní úbytek [mg/cm ²]
NB1	17,46	43,4533	43,1966	0,2567	14,70
NB2	30,28	75,6175	75,2247	0,3928	12,97
NB3	34,52	112,4396	111,9510	0,4886	14,16
NB4	18,81	48,3108	48,0446	0,2662	14,16
NB5	17,81	38,1226	37,9336	0,1890	10,61
NB6	21,66	51,3996	51,2204	0,1792	8,27
NB7	31,05	100,1518	100,1825	-0,0307	-0,99

Tab 3a. Korozní úbytky vzorků bez tavidla po 75ti průjezdech pecí

Vzorek	Povrch vzorku [cm ²]	Původní hmotnost [g]	Hmotnost po odmoření [g]	Úbytek hmotnosti [g]	Korozní úbytek [mg/cm ²]
NB1T	18,12	46,2486	45,8219	0,4267	23,55
NB2T	30,62	77,9641	76,8340	1,1301	36,90
NB3T	34,00	109,4020	108,5768	0,8252	24,27
NB4T	19,46	50,7930	50,3740	0,4190	21,53
NB5T	17,09	36,4756	36,4283	0,0473	2,77
NB6T	18,31	40,3002	40,2633	0,0369	2,02
NB7T	31,15	100,6411	100,6513	-0,0102	-0,33

Tab 3b. Korozní úbytky vzorků s tavidlem po 75ti průjezdech pecí

Na obr. 3.14 je znázorněn průběh korozních úbytků vzorků v závislosti na obsahu Cr.



Obr. 3.14. Korozní úbytky pozorovaných vzorků po 75ti průjezdech pecí

Vzorky NB7 a NB7T si po ponoření do mořícího roztoku zachovaly tmavě zelený vzhled, což je typická barva Cr_2O_3 .

Provozní experiment II.

Do provozu byly uvedeny 4 nové přípravky. 2 byly ze stejného materiálu jako ostatní přípravky, tedy 17240 (X7Cr18Ni10). Zbylé 2 přípravky byly z materiálu 17348 (X6Cr17Ni12Mo2Ti). Přípravky byly uvedeny do provozu na 14 dní, za stejných provozních podmínek jako ostatní přípravky. Experiment se prováděl převážně z důvodu, aby se ukázalo, zda bylo možnou příčinou koroze dlouhodobé ochuzení o Cr, než se koroze projevila skokově.

Přípravky byly vystaveny cca 200 průjezdům pecí. Po dvou týdnech se projevily na povrchu viditelné změny. Přípravky z materiálu 17240 byly korozí napadeny silně, s několika vrstvami okují (obr. 3.15a), zatímco přípravky z materiálu 17348 byly napadeny mírně, pouze na té straně, která není ve styku s topným tělesem (výrobkem) (obr. 3.15b).



Obr. 3.15a.

Vzhled přípravku z materiálu 17 240 po dvou týdnech v provozu.



Obr. 3.15b.

Vzhled přípravku z materiálu 17 348 po dvou týdnech v provozu.

Provozní experiment III.

Experiment probíhal ve dvou pecích - NBF1 a NBF2. Obě pece byly regulovány na stejnou teplotu s maximální odchylkou 10 °C. Do pece NBF1 byla poslána samotná miska s tavidlem. Po prvním průjezdu se zabarvil povrch misky na obou stranách (obr. 3.16). Poté byly misky s tavidlem a vzorky poslány do pece NBF2. Po průjezdu pecí byl povrch misek sněhově bílý na obou stranách, jako před průjezdem.



*Obr. 3.16.
Vzhled misky s tavidlem po
jednom průjezdu pecí.*

Provozní experiment IV.

Experiment probíhal v pecích NBF1 a NBF2. Do pecí byly poslány vzorky NB1T, NB2T, NB3T a NB4T z důvodu předpokládané koroze. Obě sady vzorků byly vystaveny jednomu průjezdu pecí.

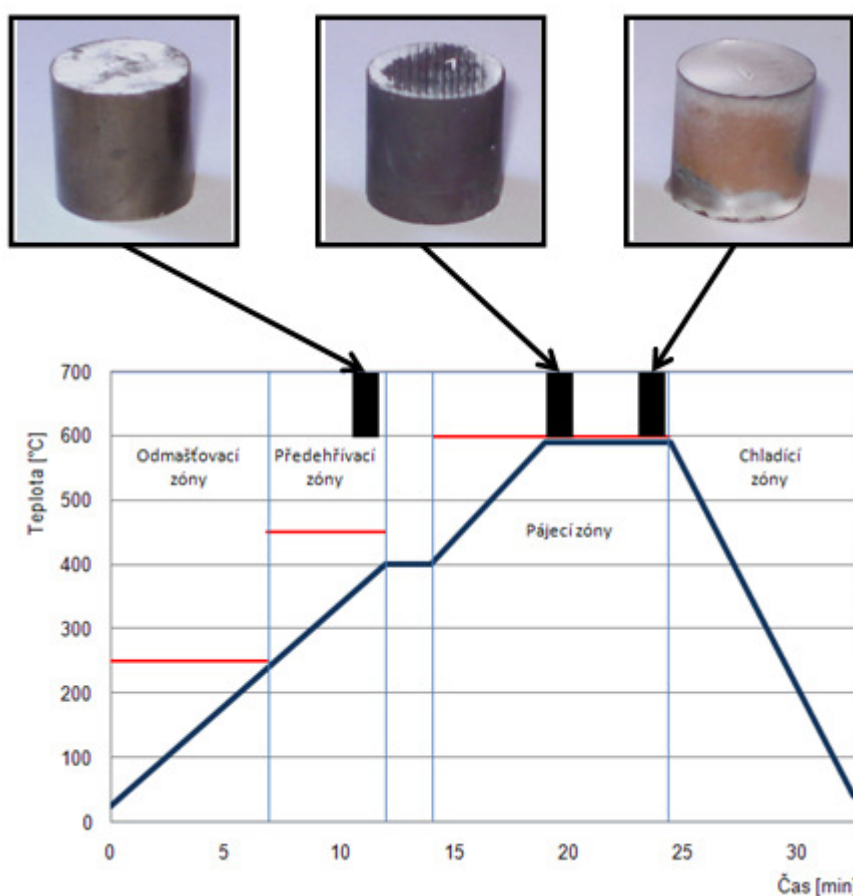
Po průjezdu pecí NBF1 se projevila koroze u všech vzorků. U vzorků poslaných do pece NBF2 tavidlo na povrchích vzorků zůstalo, viditelné známky koroze se neprojevily. Na obr. 3.17 jsou v první řadě vzorky z pece NBF1 a v druhé řadě vzorky z pece NBF2.



Obr. 3.17. Vzhled vzorků NB1T, NB2T, NB3T a NB4T po 1 průjezdu pecemi NBF1 a NBF2.

Provozní experiment V.

Cílem tohoto experimentu bylo zjistit, v jaké zóně pece NBF1 dojde k prvním viditelným projevům koroze na vzorcích NB1T. Tyto vzorky byly posílány z důvodu předpokládané nejvyšší náchylnosti ke korozi. Vzorky byly posílány ve „vaničce“ svařené z oceli 11373, jenž byla připevněna na základní konstrukci nerezového přípravku. Přípravek byl přichycen ocelovým drátem, jehož délka byla úměrná vzdálenosti zóny, do níž byl posílán. Když se přípravek dostal do pozorované zóny, byl drátem přitážen zpět. Provedla se celkem 3 pozorování, přičemž po každém poslání byl vzorek vyměněn za nový.



Obr. 3.18. Vzhled vzorků po průjezdu vyznačenými místy

První vzorek NB1T-1 byl poslán do předehřívací zóny č. 3, teplota atmosféry dosahovala 450 °C. Po vytažení z pece se na vzorku neprojevil známky koroze, povrch vzorku zůstal kovově lesklý.

Druhý vzorek NB1T-2 byl poslán do pájecí zóny č. 5. Teplota atmosféry byla 600 °C, pájka i tavidlo byly v kapalném stavu a teplota jádra topného tělesa dosáhla

590 °C. Po vytažení vzorku se projeví první známky koroze. Vzorek ztratil kovový lesk, ztmavěl a objevily se tmavě hnědé nerovnoměrně rozmístěné skvrnky.

Třetí vzorek NB1T-3 byl poslán do pájecí zóny č. 8. Teplota atmosféry byla stále udržována na teplotě 600 °C. Povrch vzorku byl nerovnoměrně pokryt světle hnědými skvrnami.

Obr. 3.18. ukazuje vzhled vzorků a vyznačení zón, do nichž byly vzorky posílány.

4. Diskuze výsledků

Na úvod je důležité shrnout základní informace. Koroze se objevila po generální inspekci, při níž byly kontrolovány odmašťovací, předehřívací a pájecí zóny. Po inspekci se nezměnil žádný z kontrolovaných parametrů - teplota atmosféry, rychlost proudění atmosféry, tlak atmosféry, teplota rosného bodu, obsah O_2 a ani velikost částic a vlhkost tavidla. Koroze přípravku se objevuje po jednom až dvou týdnech na místech, která jsou zakryta ochranným krytem proti tavidlu. Koroze se objevuje po stejné době i po mechanickém odstranění korozních zplodin.

Před rozvedením diskuze budou stručně shrnuty základní výsledky analýz a provozních experimentů.

Pomocí optické mikroskopie bylo zjištěno, že byly přípravky napadeny také mezikrystalickou korozí. Výsledky SEM ukázaly, že rozdíl ochuzení Cr mezi povrchem a středem přípravku je nepatrný (0,5 %).

GD-OES analýza potvrzuje výsledky SEM, že nedošlo k ochuzení přípravku o Cr. Koncentrační profil Cr zkorodovaných vzorků je konstantní.

Výsledky chemické analýzy ukázaly, že přibližně 26 % korozních zplodin tvořily sloučeniny Fe, Cr, Ni a Zn a zbytek tvořily tvrdé, v kyselinách nerozpustné částice, což byly s největší pravděpodobností oxidy Al vzniklé reakcí s výrobkem a tavidlem. 98,38 % z celkového obsahu Fe tvořilo trojmocné železo Fe^{3+} , zbytek tvořilo dvojmocné železo Fe^{2+} .

První provozní experiment ukázal, že korozní úbytky vzorků s obsahem Cr pod 13 % byly větší v přítomnosti tavidla, zatímco korozní úbytky vzorků s Ni a obsahem Cr nad 13 % byly v přítomnosti tavidla znatelně menší. Zdá se tedy, že tavidlo má pro Cr-Ni oceli ochranný účinek. Korozní úbytek oceli Cr25Ni20 byl dokonce v záporných číslech, tzn. hmotnost vzorku po experimentu vzrostla. Vzhled vzorků mohl být způsoben buď nedokonalým odstraněním tavidla (pouze v případě vzorku, který byl posypán tavidlem), nebo vázaným kyslíkem v ochranné vrstvě Cr_2O_3 . Druhá možnost je pravděpodobnější, jelikož vzorky měly tmavě zelený vzhled, typický pro oxid chromitý, který si zachovaly i po odmoření. Během experimentu se také ukázalo, že misky se vzorky bez tavidla svůj vzhled po průjezdu pecí nezměnily a misky se vzorky s tavidlem ano.

V provozním experimentu II, po optickém vyhodnocení vykazovaly přípravky z materiálu X06Cr17Ni12Mo2Ti lepší výsledky, než přípravky z materiálu standardně používaného – X07Cr18Ni10. Po 14ti dnech v běžném provozu se koroze projevila na obou typech přípravků. Na přípravku z X06Cr17Ni12Mo2Ti se na styčné ploše

s topným tělesem (výrobek) koroze projevila mírně, zatímco na přípravku z X07Cr18Ni10 se vytvořilo několik vrstev okují. Koroze v místě styku s výrobkem je nežádoucí, protože znehodnocuje povrch výrobku. Od každého typu materiálu byly dva přípravky a výsledky byly stejné.

Ve třetím experimentu byl pozorován vliv tavidla na keramickou misku. V problematické peci se miska s tavidlem zabarvila do hněda po prvním průjezdu pecí, zatímco v jiné peci ke změně vzhledu nedošlo. Je nutné brát v úvahu délku vystavení misky pecní atmosféře. Zabarvená miska byla vystavena pecní atmosféře dvojnásobně dlouho.

Čtvrtý experiment pozoroval změnu vzhledu vzorků s tavidlem s obsahem Cr do 13 %. V problematické peci se viditelně projevila koroze již po prvním průjezdu, zatímco v jiné peci nebyly žádné viditelné projevy koroze zpozorovány.

V pátém, posledním experimentu byly vzorky poslány do vybraných zón a následně přitaženy zpět. Pozorovala se změna vzhledu vzorků. Po průjezdu vzorku poslední předehřívací zónou, kde je teplota atmosféry cca 450 °C, se vzhled vzorku nezměnil. Po průjezdu pájecí zónou 5, kde teplota atmosféry dosahuje 600 °C, vzorek zčernal. Výrazná změna vzhledu nastala až při průjezdu pájecí zónou č. 8., kde je teplota atmosféry také 600 °C.

Vyloučení příčin koroze

Jelikož se koroze objevila po 5ti letech téměř skokově, první domněnkou pro příčinu koroze bylo dlouhodobé ochuzení o Cr. Provozní experimenty ukázaly, že se koroze objevuje na nových přípravcích a vzorcích již po týdnu, koroze tedy není důsledkem dlouhodobého ochuzení. Stejně výsledky potvrdila SEM a GD-OES analýza.

Další uvažovanou příčinou bylo uvolnění molekul vody z tavidla do atmosféry, přestože vlhkost a velikost částic tavidla splňují požadované hodnoty. Molekuly vody se uvolňují z tavidla v teplotním intervalu od 80 – 350 °C, což je oblast odmašťovacích a předehřívacích zón. V těchto zónách se, ale žádný viditelný projev koroze neobjevil. Při posílání vzorků s tavidlem jinou pecí se koroze neprojevila a nezměnil se ani vzhled misek. Ve všech experimentech bylo použito tavidlo z linky problematické pece. Povrch misek se pravděpodobně změnil reakcí s HF, která mohla vzniknout reakcí fluorové složky tavidla s malým objemem vodní páry (ne uvolněním z tavidla). *Příčina koroze vlivem vody uvolněné z tavidla je vyloučena.*

Uvažováno bylo také vtažení vlhkého vzduchu vzniklého spalováním zemního plynu do pájecích zón. V pájecích zónách je vyšší tlak, než v ostatních zónách, aby byla udržena vysoká čistota atmosféry a aby nedošlo ke vtažení nečistot z jiných zón. Po generální inspekci však ke změnám tlaků v jednotlivých zónách nedošlo. *Tuto příčinu lze také vyloučit.*

Hypotéza příčiny koroze

Příčinou koroze by mohla být kontinuální ztráta Cr z ochranné oxidické vrstvy α - $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ vypařováním podle rovnice (7), při styku s malým množstvím vodních par proudícími v atmosféře velkou rychlostí (10 - 15 m/s). Voda se mohla dostat do atmosféry buď z vlhkého vzduchu, nebo z vedení do chladících zařízení. Příčinou úniku mohou být trhlinky, které vznikly kvůli mezikrystalické korozi. Další příčinou trhlin může být dlouhodobý úbytek materiálu vyzdívky pece způsobený povrchovou korozí. Bude-li se vycházet z experimentu V, ke korozi dochází při teplotách kolem 600 °C, tj. v pájecích zónách. Vzhled vzorků se změnil především v zónách 5 - 8. Předpokládaný únik vody by mohl být tedy v těchto zónách. Teplota rosného bodu se kontrolují v zónách č. 5 (-39 °C), 7 (-38 °C) a 8 (-41 °C). V zóně č. 6 se kontrola neprovádí. Optimální hodnota t_{RB} je ≤ -40 °C. Dostala-li by se vodní pára proudem dusíku k přípravku, došlo by k vypařování Cr podle rovnice (7). Poté by se koncentrace vodních par (a tím i t_{RB}) snížila a hodnoty by se blížily optimální hodnotě. Kontrolní zařízení atmosféry umí měřit pouze hodnoty t_{RB} a O_2 . $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ není schopné detekovat. Je možné, že v peci proudí z trhlin proudy o vyšší koncentraci vodních par, které způsobují rychlejší vypařování. Ve středu pece se směšuje pravý a levý proud atmosféry. Vlivem turbulence by se lokálně vysoká koncentrace vodních par v proudu rozptýlila na běžnou hodnotu. Hypotézu o vypařování potvrzují i výsledky chemické analýzy. 22,9 % korozních zplodin tvořil Cr a Fe. 81,14 % z tohoto objemu bylo celkové Fe a zbylých 18,86 % byl Cr. 98,38 % z celkového obsahu Fe tvořilo trojmocné železo Fe^{3+} , zbytek tvořilo dvojmocné železo Fe^{2+} . Fe^{2+} tvoří reakcí s O_2 vrstvu FeO . Fe^{3+} tvoří reakcí s O_2 vrstvu Fe_2O_3 , což je neochranná vrstva, která zůstane po ochuzení ochranné α - $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ vrstvy o Cr.

Opatření ke zmírnění nebo odstranění korozního problému

Ke zmírnění korozního problému by bylo vhodné použít materiál přípravku X06Cr17Ni12Mo2Ti (17348). Důkazem je optické vyhodnocení přípravků ve druhém experimentu a porovnání korozních úbytku vzorků v prvním experimentu. Korozní úbytek vzorku z X06Cr17Ni12Mo2Ti je o 27,1 % nižší, než u vzorku z X07Cr18Ni10, tedy z materiálu, ze kterého jsou vyrobeny přípravky v provozu.

Nejodolnějším materiálem je podle experimentu I. ocel X12Cr25Ni20. Během experimentu nedošlo k žádnému koroznímu úbytku materiálu. Hmotnost vzorků se po experimentu dokonce zvýšila, to mohlo být v důsledku vázaného kyslíku v ochranné vrstvě Cr_2O_3 . Vzorky si také zachovaly tmavě zelený vzhled, což je typická barva pro tuto ochrannou vrstvu. Tento materiál by mohl korozní problém odstranit.

Výměna všech přípravků jako řešení (cca 300 ks) by byla ekonomicky náročná. Nejvýhodnější možností by bylo odříznout korodující část přípravku a přivařit místo ní část z odolnějšího materiálu. Tento postup byl již aplikován na pozorovaných přípravcích a osvědčil se.

5. Závěr

Seznámil jsem se s technologií tvrdého pájení hliníkových slitin v ochranné atmosféře dusíku a s austenitickými korozivzdornými oceli a jejich chováním za zvýšených teplot.

Seznámil jsem se provozem pájení a výskytem korozního problému.

Prozkoumal jsem zkorodovaný vzorek s využitím optické mikroskopie a výsledků mikroanalýz metodami EDX, GD-OES a chemické analýzy.

Pravděpodobnou příčinou koroze se jeví úbytek Cr v ochranné vrstvě α -(Cr,Fe)₂O₃ bohaté na Cr způsobený vodními parami. Možným mechanismem je vypařování Cr ve formě CrO₂(OH)₂.

Výsledky provozních zkoušek prokázaly, že koroze se objevuje již po týdnu až dvou týdnech provozu, což je v souladu s výsledky mikroanalýz, které neprokázaly ochuzení povrchu nerezového přípravku o Cr.

Provozní zkoušky různých ocelí ukázaly výrazně odlišné chování v přítomnosti tavidla a bez něj, u ocelí s obsahem Cr nad 13 % a nižším. Jeví se, že tavidlo má pro Cr-Ni oceli ochranný účinek.

Možným řešením, jak omezit korozi přípravku je použít ušlechtlejšího materiálu, např. oceli X06Cr17Ni12Mo2Ti resp. X12Cr25Ni20, které po 75ti cyklech vykazaly velmi nízké resp. nulové korozní úbytky.

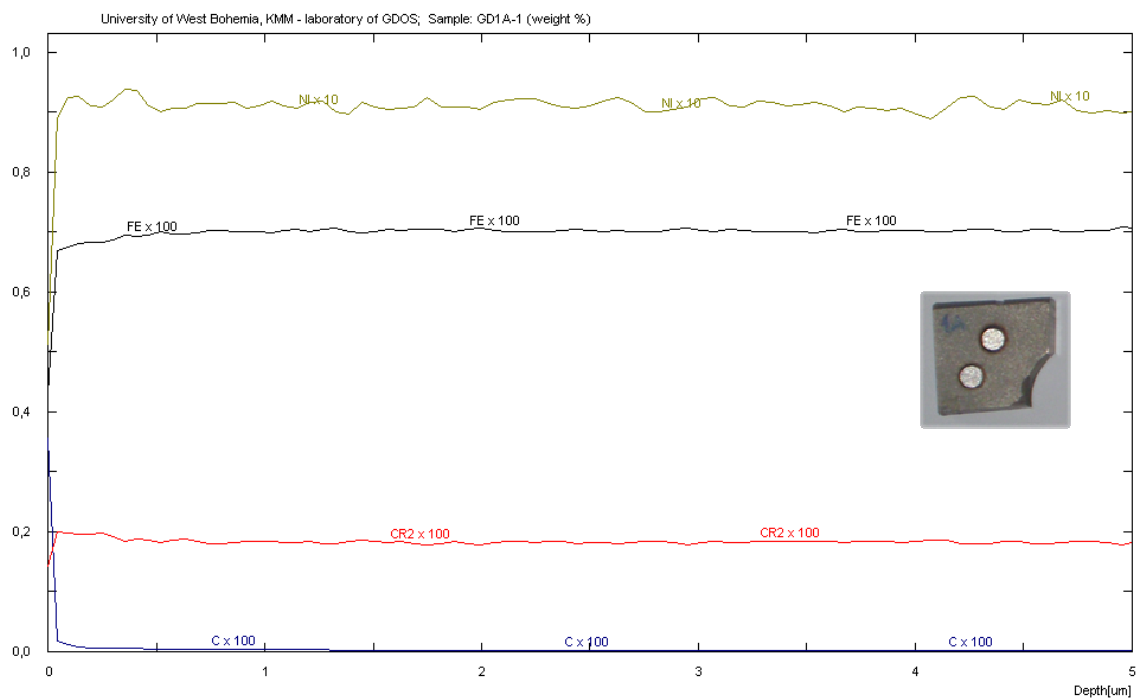
6. Použitá literatura

- [1] Denso Corporation, *History* [cit. duben 2009]. Dostupné na WWW: <<http://www.globaldenso.com/en/aboutdenso/history/>>
- [2] Denso Corporation, *Global DENSO Overview* [cit. duben 2009]. Dostupné na WWW: <<http://www.globaldenso.com/en/aboutdenso/history/>>
- [3] Denso Corporation, *Business Groups* [cit. duben 2009]. Dostupné na WWW: <<http://www.globaldenso.com/en/aboutdenso/business/>>
- [4] DENSO MANUFACTURING CZECH s.r.o.[cit. duben 2009]. Dostupné na WWW: <<http://denso.cz/o-nas/historie/>>
- [5] *Introduction to Furnace Brazing*, [cit. duben 2009]. Dostupné na WWW: <<http://www.airproducts.com/NR/rdonlyres/4F8170B9-E45A-4923-B064-716DAC8E038D/0/3300018.pdf>>
- [6] *Nocolok Flux Brochure*, [cit. duben 2009]. Dostupné na WWW: <<http://www.agas.com/pdfs/pdf%20chemical/NocolokFluxBrochure.pdf>>
- [7] HAJDÍK, J. *Svařování vysokolegovaných ocelí*, Ostrava, Český svářečský ústav [cit. duben 2009] Dostupné na WWW: <http://www.hadyna.cz/svetsvaru/technology/Sva%C5%99.vysoce.leg1_2007.pdf>
- [8] *Charakteristika jednotlivých skupin korozivzdorných ocelí* [cit. duben 2009], Dostupné na WWW: <http://www.ateam.zcu.cz/charakteristika_korozivzdornych_oceli2.pdf>
- [9] *Stainless steel* [cit. duben 2009]. Dostupné na WWW: <<http://www.thomas-sourmail.org/stainless/index.html>>
- [10] *Mezikrystalová koroze* [cit. duben 2009]. Dostupné na WWW: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/d_mezikr.htm>
- [11] HALVARSSON, M., TANG J.E., ASTEMAN, H., et al. Microstructural investigation of the breakdown of the protective oxide scale on a 304 steel in the presence of oxygen and water vapour at 600 degrees C. *Corrosion Science* Vol. 48, 2006, No. 8, P. 2014-2035
- [12] PANAS, I., SVENSSON, J.E., ASTEMAN, H., et al. Chromic acid evaporation upon exposure of Cr₂O₃(S) to H₂O(g) and O-2(g) - mechanism from first principles. *Chemical Physics Letters* Vol.383, 2004, No. 5-6, P. 549-554
- [13] PLUHAŘ J., *Nauka o materiálech*. Praha : SNTL/ALFA, 1989, 552 s.
- [14] ČÍHAL, V. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. 1. vyd. Praha : Academia, 1999, 316 s. ISBN 80-200-0671-0
- [15] BARTONÍČEK, R. *Koroze a protikorozní ochrana kovů*. 1. vyd., Praha : Academia, 1966, 720 s.
- [16] RYŠ, P. *Nauka o materiálu I, 4. svazek : Železo a jeho slitiny*. 2. rozšíř. vyd. Praha : Academia, 1975, 544 s.
- [17] ALAXIN, J. *Nauka o materiálu*. 1. vyd. Liberec: VŠST Liberec, 1989, 246 s. ISBN 80-7083-000-X

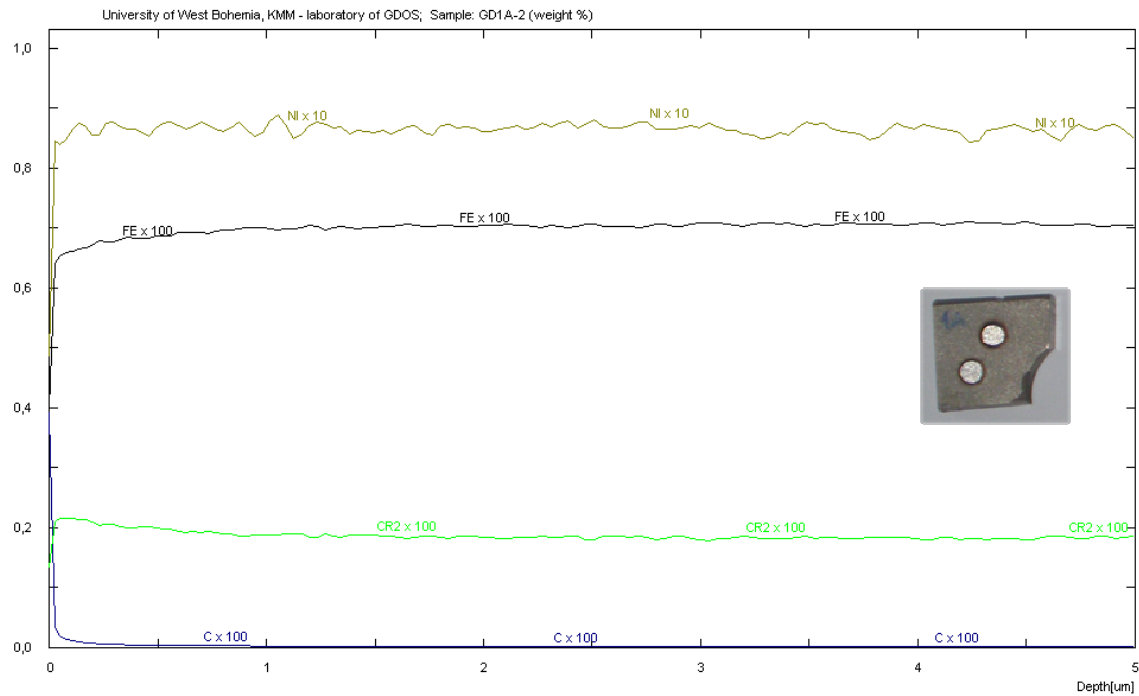
- [18] RENDUCHINTALA, A.B., *Experimental study and quantification of emissions in control atmopshere brazing process : M.Sc Thesis*. Kentucky : The Graduate School University of Kentucky, 2006, 74 s.
- [19] SOLVAY FLUOR UND DERIVATE GmbH, Hannover, DE; *Způsob tvrdého pájení kovových materiálů, tavidlo k pájení kovových materiálů a způsob jeho přípravy*; původce: Belt Heinz Joachin, Burgwedel, DE; Int. Cl.: B 23 K 35/363, C 01 F 7/54; DE, 291 829, 1995-12-20
- [20] PÍŠEK, F. *Nauka o materiálu II*, 2. sv. Praha : NČSAV ,1959, 1. vyd, 672 s.
- [21] KŘÍŽ A., ŠMÍD P. – *Použití metody GD-OES* [cit. duben 2009].
Dostupné na WWW: <http://www.ateam.zcu.cz/Pouziti_metody_GD-OES.pdf>

PŘÍLOHY BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

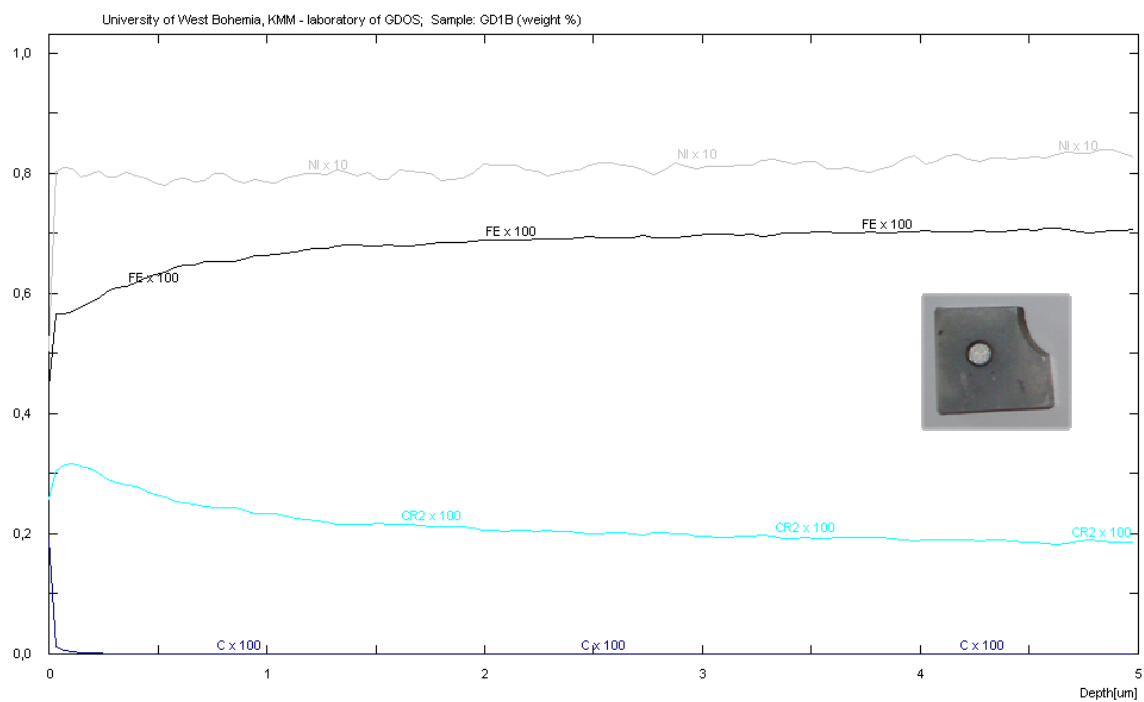
PŘÍLOHA 1: VÝSLEDKY GD-OES ANALÝZY



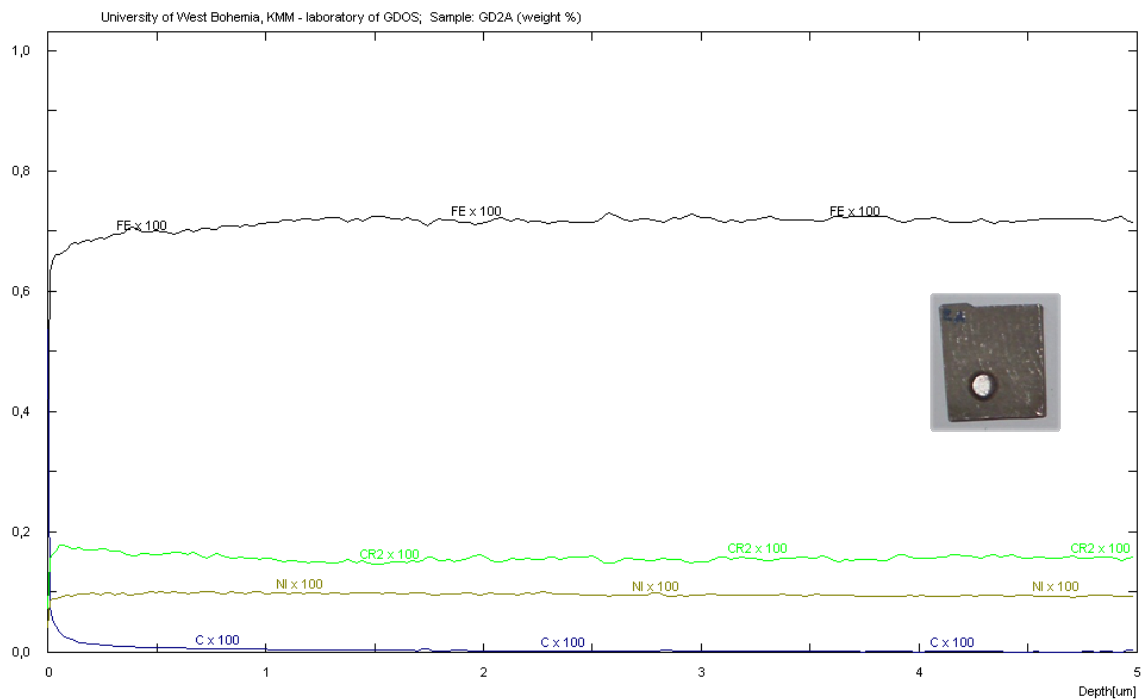
Obr. P.1. Koncentrační profil vzorku GD1A-1



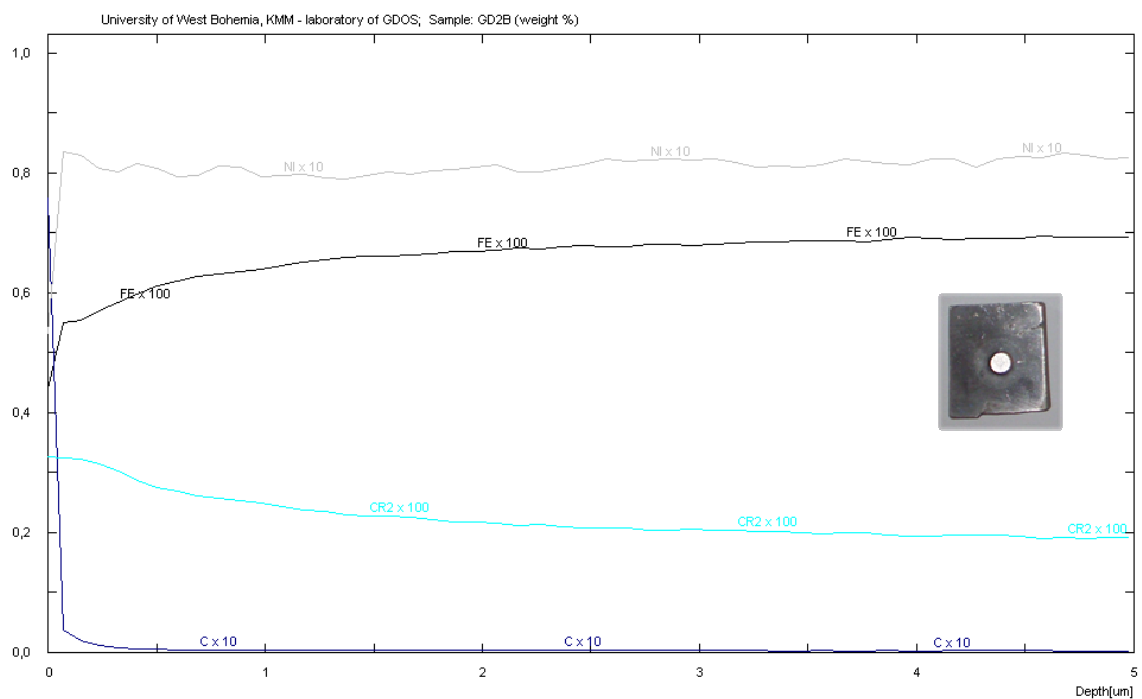
Obr. P.2. Koncentrační profil vzorku GD1A-2



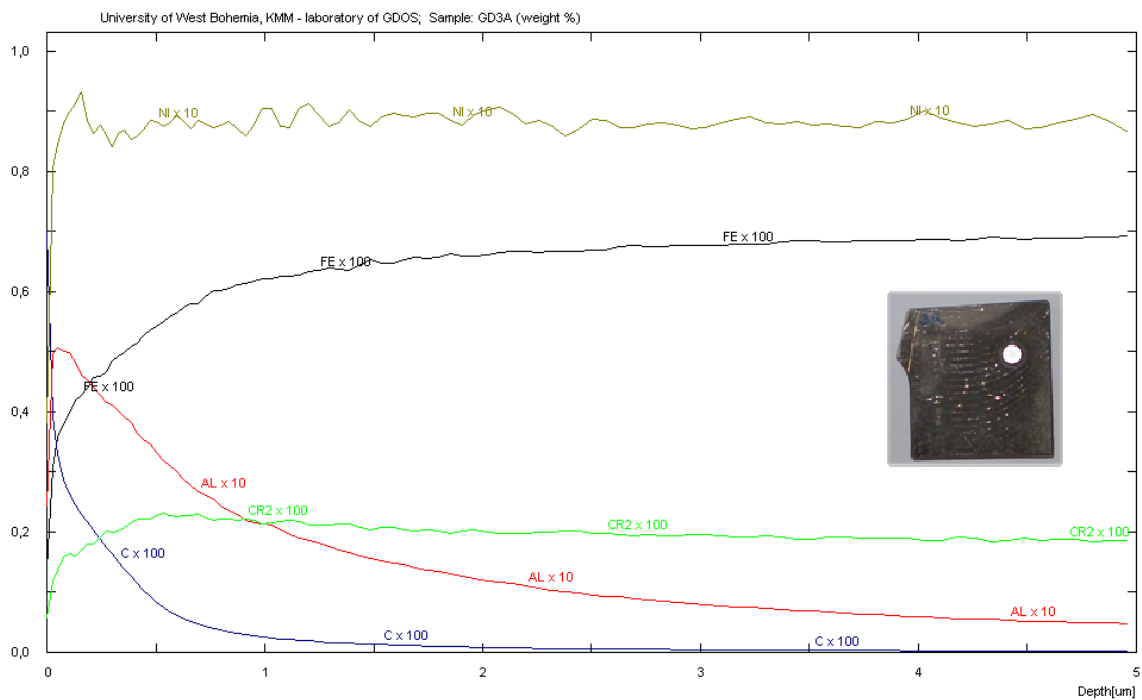
Obr. P.3. Koncentrační profil vzorku GD1B



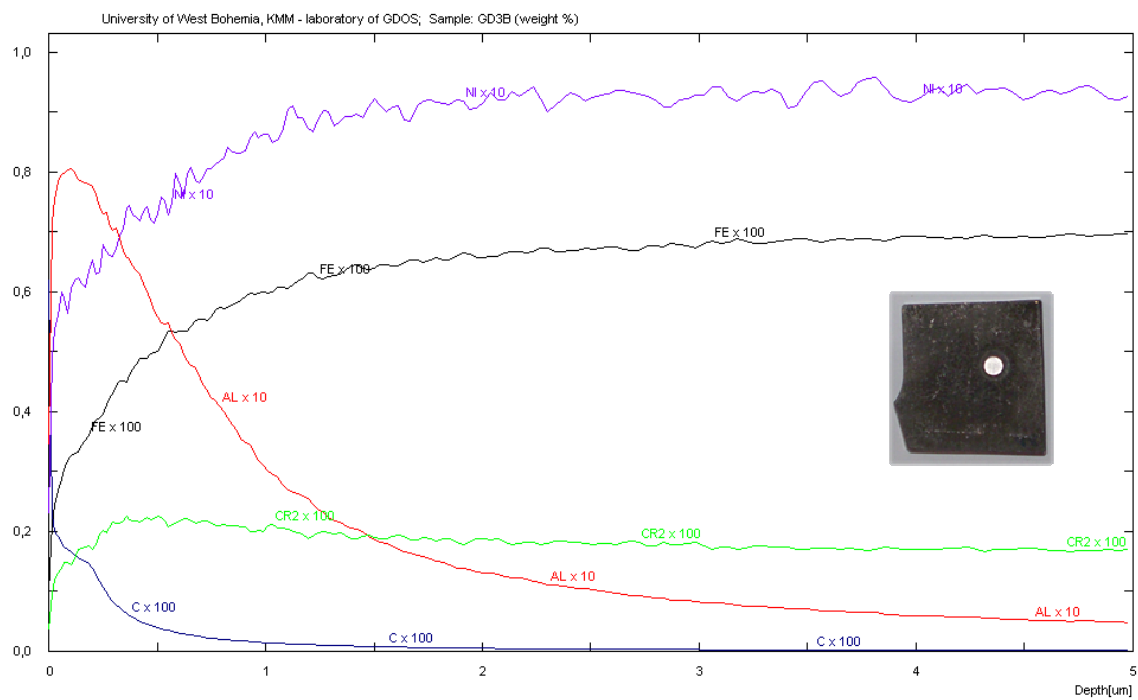
Obr. P.4. Koncentrační profil vzorku GD2A



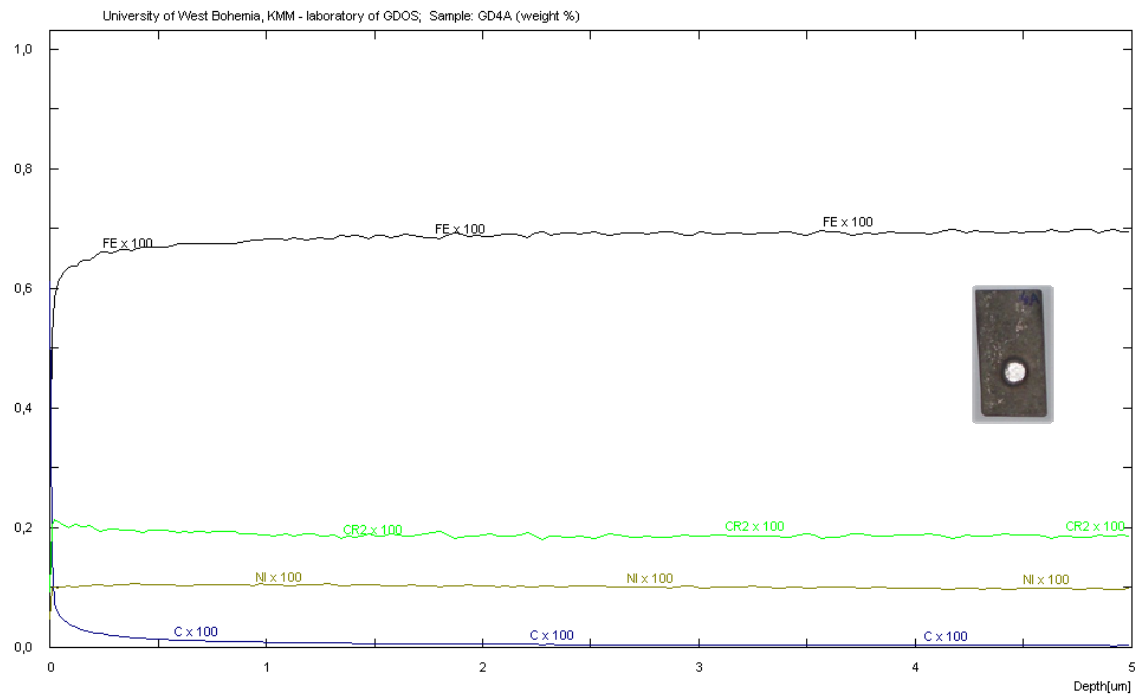
Obr. P.5. Koncentrační profil vzorku GD2B



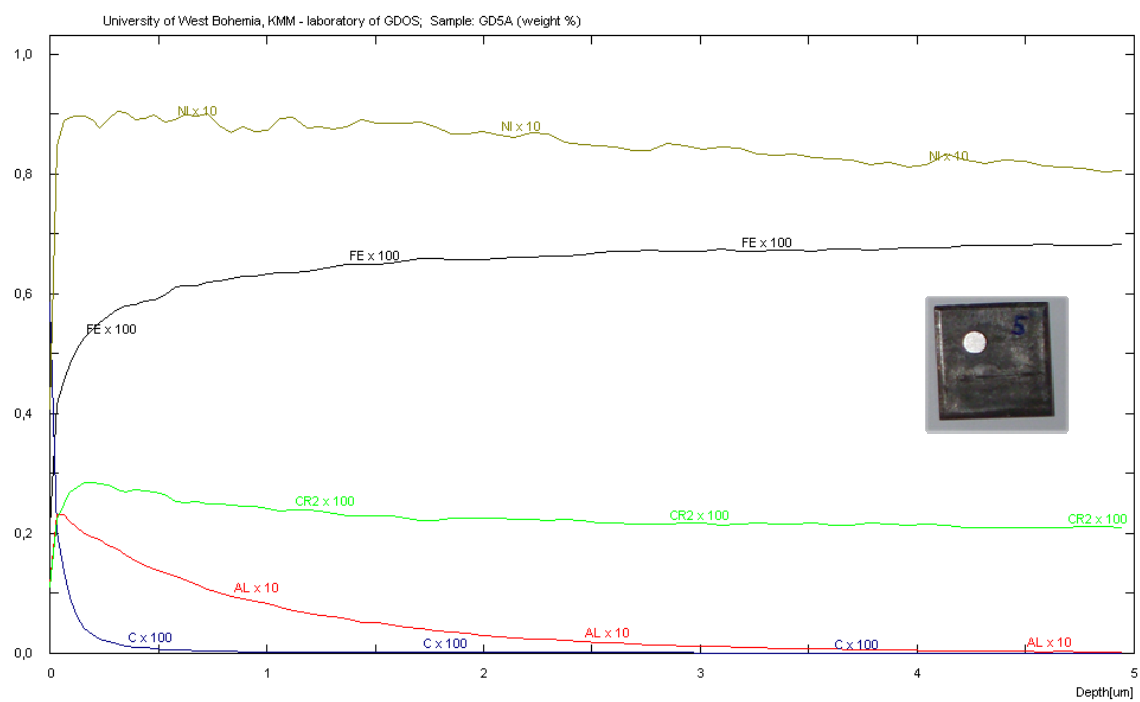
Obr. P.6. Koncentrační profil vzorku GD3A



Obr. P.7. Koncentrační profil vzorku GD3B



Obr. P.8. Koncentrační profil vzorku GD4A



Obr. P.9. Koncentrační profil vzorku GD5A